Gerding

Die

Gewerbe-Chemie

oder

die Chemie in ihrer Beziehung zur allgemeinen Kunst- und Gewerbethätigkeit.

Ein Handbuch der technischen Chemie und chemischen Technologie

für

Fabrikanten, Techniker, Künstler, Gewerbtreibende, Berg- und Hüttenleute, Cameralisten, Chemiker, Eleven der technischen Lehranstalten ꝛc.

leichtfaßlich bearbeitet

von

Dr. Th. Gerding,

Vorsteher der technischen Lehranstalt in Göttingen.

Zweiter Band.

Schwere Metalle.

Mit 60 in den Text gedruckten Holzschnitten.

Göttingen,

Vandenhoeck und Ruprecht's Verlag.

1861.

Inhalt des zweiten Bandes.

Schwere Metalle.

1. Unedle Metalle.

3. Electronegative Metalle.

Vorbemerkung.

In dem Vorworte, welches dem ersten Bande beigefügt worden ist, wurde versäumt die für Band I und II benutzten Quellen anzuführen; es mag daher nachträglich bemerkt werden, daß außer den notabelsten englischen, französischen und deutschen Journalen, noch die selbstständigen Werke von Muspratt, Knapp, Schubarth, Graham-Otto, R. Wagner, B. Kerl, H. Schwarz gebührende Berücksichtigung fanden. Besonders ist aber hervorzuheben, daß in den Artikel „Leuchtstoffe" auch die ausgezeichnete Beschreibung der Apparate für die Darstellung des Steinkohlengases, von H. Schwarz (aus dessen Chemie und Industrie), aufgenommen wurde — Um so mehr verdiente dieser Artikel deshalb Erwähnung, als er mit vorzüglicher Sachkenntniß von einer in theoretischer und praktischer Hinsicht anerkannten Autorität verfaßt wurde.

Göttingen im November 1860.

Der Verfasser.

NB. Ein vollständiges Druckfehler-Verzeichniß wird dem III. Bande beigefügt werden.

Schwere Metalle.

1. Unedle Metalle.

Mangan.

Das Mangan findet sich in der Natur zwar nicht in sehr großen Mengen aber doch außerordentlich verbreitet. Es ist nur oxydirt aber niemals im freien Zustande, sowohl in vielen Mineralien als auch in Pflanzenaschen, in den Knochen und dem Blute enthalten und kann als steter Begleiter des Eisens aufgeführt werden. Die wichtigsten Manganerze, in denen es einen Hauptbestandtheil ausmacht, sind das Weich- oder Graumanganerz, (auch gemeiner Braunstein oder Pyrolusit genannt), ein Manganüberoxyd ($Mn\ O_2$); der Braunit, ein Manganoxyd ($Mn_2\ O_3$); Manganit, ein Manganoxydhydrat ($Mn_2\ O_3$, HO); Hausmannit oder Schwarz-Manganerz, ein Manganoxydul-Oxyd ($MnO, Mn_2\ O_3$); der Crednerit im Wesentlichen eine Verbindung von Manganoxyd mit Kupferoxyd ($3\ Cu\ O, 2\ Mn_2\ O_3$); Hart-Manganerz oder Psilomelan, welches aus einer Verbindung von Manganoxyd mit Baryt und Manganüberoxyd besteht ($BaO. MnO$), $2\ Mn\ O_2 + HO$; Manganspath oder kohlensaures Manganoxydul (MnO, CO_2); Mangankiesel ($3\ Mn\ O, 2\ Si\ O_3$) und Manganglanz ($Mn\ S$).

Das Mangan stellt ein grauweißes Metall dar, welches in seinem Aeußern dem Gußeisen ähnelt. Es besitzt eine gewisse Zähigkeit, läßt sich feilen aber zerspringt unter dem Hammer, zeigt einen feinkörnigen Bruch, oxydirt sich schnell an der Luft und desgleichen in Wasser unter Wasserstoffentwickelung; sein spec. Gewicht entspricht 8,0. Man stellt es aus einem Oxyd dar, indem man dasselbe, mit Kohle und Oel gemischt, in einem Gebläsenofen der heftigsten Hitze aussetzt. Man wählt dazu ein künstlich dargestelltes Oxyd, welches durch Glühen von kohlensaurem Manganoxydul in einem

verschlossenen Tiegel erhalten wird. Das Oxyd wird dann mit Oel angerührt, im Tiegel geglüht um das Oel zu verkohlen und diese Operation wird einige Male wiederholt. Die schwarze kohlenhaltige Masse wird pulverisirt, mit Oel zu einem steifen Teige geknetet, dieser in einen mit Kohle ausgefütterten Tiegel gebracht und darin mit Kohle bedeckt. Man erhitzt alsdann den Tiegel ungefähr eine halbe Stunde lang bei Rothglühhitze, um die Masse zu trocknen und das Oel zu zerstören, verklebt dann den Deckel und setzt den Tiegel der Hitze eines Gebläseofens aus. Nach dem Erkalten wird sich das Metall als eine halb kugelförmige Masse an dem Boden des Tiegels finden. Da es aber so gewonnen, gewöhnlich noch nicht rein ist, sondern Kiesel und Kohlenstoff enthält, so ist es erforderlich, ein nochmaliges Schmelzen mit Borax in einem Kohlentiegel vorzunehmen. Auch erhält man das Metall durch Vermischen des aus kohlensaurem Manganoxydul durch Glühen dargestellten Oxyds mit $^1/_{10}$ Kohlenpulver und $^1/_{10}$ geschmolzenem Borax, Erhitzen des Gemisches im Tiegel im Gebläseofen und Umschmelzen des gewonnenen kohlehaltigen Metalls mit ein wenig kohlensaurem Manganoxydul, bei möglichstem Ausschluß der Luft, in einem Porzellantiegel, der in einem hessischen Schmelztiegel mit weißer Magnesia umgeben ist.

Verbindungen des Mangans.

Das Mangan verbindet sich unter allen Metallen am meisten in verschiedenen Verhältnissen mit dem Sauerstoff. Es sind deren 6 Verbindungen bekannt, von denen zwei sich als Säuren verhalten. Manganoxydul $Mn\,O$; Manganoxyd $Mn_2\,O_3$; Manganoxydul-Oxyd $Mn_3\,O_4$ $(Mn\,O,\ Mn_2\,O_3)$; Manganüberoxyd $(Mn\,O_2)$; Mangansäure $Mn\,O_3$. Uebermangansäure $Mn_2\,O_7$.

Manganoxydul $Mn\,O$; — (in 100 Thl. 77,5 Mangan und 22,5 Sauerstoff) findet sich in der Natur nie rein, sondern mit Kohlensäure im Manganspath. In reinem Zustande stellt es ein graugrünes mehr oder weniger grünes Pulver dar, welches sich an der Luft schnell oxydirt, und sich beim Erwärmen in derselben schon von selbst entzündet. In Verbindung mit Wasser als Hydrat ist es weiß aber nicht beständig, sondern färbt sich an der Luft sehr schnell braun, indem es in Oxydhydrat übergeht. Auf künstlichem Wege wird es dargestellt, indem man über erhitztes Manganüberoxyd oder Braunstein, sowie über jedes andere Oxyd Wasserstoff leitet und zwar so lange, als sich noch Wasser bildet. Das entstandene Oxydul läßt man in der mit Wasserstoff angefüllten Röhre erkalten. Der Wasserstoff bemächtigt sich nämlich eines Theils des in dem Oxyde enthaltenen Sauerstoffs, wodurch sich Wasser bildet und die niedrigste Oxydationsstufe, das Oxydul

zurückbleibt. Nach einer andern Methode wird Manganchlorür, Mn Cl, mit kohlensaurem Natron und Salmiak zusammengeschmolzen, wobei zuerst beide Substanzen auf einander wirken und sich Kochsalz und kohlensaures Manganoxydul bilden; denn Mn Cl + Na O, C O_2 liefern Na Cl + Mn O, C O_2. Die letzte Verbindung verliert jedoch bei längerem Glühen den Kohlenstoff der Kohlensäure und auch einen Theil des Sauerstoffs derselben und es bleibt Manganoxydul zurück. — Der Wasserstoff des Salmiaks wirkt auf diese Verbindung ein, wodurch sich Wasser und Manganoxydul bilden.

In Form von Hydrat erhält man das Manganoxydul, wenn man zu der Lösung eines Oxydulsalzes Kali, Natron oder Ammoniak hinzusetzt; es erscheint alsdann ein weißer Niederschlag, der sich an der Luft sehr rasch braun färbt, so daß man, wenn das Oxydulhydrat auf einem Filtrum gesammelt und ausgewaschen wird, zuletzt ein schwarzbraunes Pulver erhält, welches Manganoxydhydrat ist. Eine ähnliche Veränderung tritt auf, wenn man Chlorwasser oder auch Chlorkalk auf das weiße Hydrat einwirken läßt. Es bildet sich dann nämlich Manganüberoxydhydrat.

Erkennung des Manganoxyduls in seinen Verbindungen.

Das Mangan läßt sich in Verbindungen sehr leicht nachweisen, indem man eine kleine Portion der betreffenden Verbindung auf einem Platinblech mit kohlensaurem Natron und Salpeter zusammenschmelzt. Die geschmolzene Masse erscheint dann dunkelgrün gefärbt. Auf diese Weise lassen sich die kleinsten Mengen Mangan nachweisen, aber die Manganverbindungen sind auch dadurch zu erkennen, daß sie mit Borax und Phosphorsalz in dem Oehr eines Platindrahts der äußersten Hitze der Löthrohrflamme ausgesetzt, klare, violettrothe Gläser liefern, welche beim Erkalten amethystfarben erscheinen. Auf nassem Wege oder in Lösungen erkennt man das Mangan als Oxydul durch Schwefelammonium, welches einen fleischfarbenen Niederschlag hervorbringt; außerdem erkennt man es auch, wenn einige Tropfen der Lösung mit überschüssigem unterchlorigsaurem Kali gekocht werden; es bildet sich dann Manganüberoxydhydrat, welches sich in braunen Flocken abscheidet und eine darüberstehende von übermangansaurem Kali rothgefärbte Flüssigkeit.

Das Manganoxyduloxyd (MnO, Mn_2 O_3); in 100 Thl. 72,2 Mangan und 27,8 Sauerstoff; findet sich in dem Mineral „Hausmannit oder Schwarzmanganerz“ und bildet sich, wenn eine andere Oxydationsstufe des Mangans, wie z. B. Manganüberoxyd heftig geglüht wird. Es besitzt eine braune Farbe und wird durch Salpetersäure in Oxydul und Ueberoxyd zersetzt.

Manganoxyd (Mn_2 O_3; in 100 Thl. 69,7 Mangan und 30,3 Sauerstoff) kommt in wasserfreiem und krystallisirtem Zustande im Braunit, nicht

krystallisirt in dem Hartmanganerz vor, erscheint künstlich dargestellt, als ein bräunlichschwarzes Pulver, welches, in der Hitze mit Säuren in Berührung unter Entbindung von Sauerstoffgas in Oxydul verwandelt wird, giebt mit 100 Thl. Wasser ein leberbraunes Hydrat, welches auch durch freiwillige Oxydation des Oxydulhydrates, entsteht. Das Manganoxyd geht nur mit wenigen Säuren Verbindungen ein. Mit Schwefelsäure oder Salzsäure zusammengebracht, giebt das Manganoxyd braune Lösungen, die sich beim Erhitzen in Sauerstoff oder Chlor und schwefelsaures Manganoxydul oder Chlorür zersetzen. Es ist eine sehr schwache Base. Künstlich wird das Manganoxyd in ganz reinem Zustande nur schwierig dargestellt; man erhält es theils durch Rothglühhitze aus dem salpetersauren Oxydul, theils durch Oxydation an der Luft. Auch soll es durch schwaches Rothglühen des Ueberoxyds gewonnen werden. — Das Manganoxydhydrat kommt in der Natur als Manganit oder Schwarzmanganerz krystallisirt dicht und erdig vor, dessen spec. Gew. 3,838 entspricht. Es liefert zerrieben ein hellbraunes Pulver, während der Pyrolusit ein schwarzes Pulver liefert. Trotzdem ist letzterer mit ersterem manchmal verwechselt worden. Der letztere unterscheidet sich aber von ersterem dadurch, daß er kein Wasser und mehr Sauerstoff enthält. Künstlich bildet sich das Manganoxydhydrat durch freiwillige Oxydation des Oxydulhydrats.

Man benutzt das Oxydhydrat in der Kattundruckerei, um braunen Grund zu erzielen, für welchen Zweck man gewöhnlich Manganchlorür anwendet.

Manganüberoxyd oder Braunstein ($Mn\ O_2$; — in 100 Thl. 63,3 Mangan, 36,7 Sauerstoff) findet sich in der Natur als Pyrosolit oder Weichmanganerz, sowie auch mit Kali oder Baryt verbunden als Psilomelan. Das Weich- oder Graumanganerz erscheint in rhombischen Prismen mit 2 oder 4 flächiger Zuschärfung, bisweilen sehr stumpf, auch derb, nadelförmig strahlig, blättrig. Es ist eisengrau, abfärbend, metallglänzend, undurchsichtig und entspricht einem spec. Gew. von 3,4 bis 4,8; enthält meistens etwas Eisenoxyd. Es findet sich theils als strahliges und blätteriges, theils als dichtes oder erdiges Erz, bisweilen in krystallinischen Massen, meistens mit Eisenerzen zu Ilefeld am Harz, Ilmenau, im Saarbrück'schen, Neuenburg und am Schwarzwald, im Siegen'schen, bei Arnsberg, zu Kirchen bei Colberg, in Schlesien, Böhmen, Ungarn, meistens im ältern Flötzgebirge; ferner auch in Frankreich, Piemont, England.

Das Manganüberoxyd verliert bei gelinder Rothglühhitze ein Viertheil seines Sauerstoffs und wird dadurch in Manganoxyd übergeführt. Bei starker Hellrothglühhitze verliert es mehr Sauerstoff und wird zu Manganoxyduloxyd reducirt; denn 3 $Mn\ O_2$ geben $Mn\ O + Mn_2\ O_3$ und O_2. —

Auf dieser Zersetzung beruht, wie aus früher Gesagtem hervorgeht, die Anwendung des Braunsteins zur Gewinnung von Sauerstoffgas. Es verbindet sich weder mit Säuren noch mit Basen; mit Schwefelsäure erhitzt, giebt es Sauerstoff ab, in dem schwefelsaures Manganoxydul entsteht, und wird daher wegen dieser Eigenschaft zur Darstellung von Sauerstoffgas benutzt.

Das Manganüberoxydhydrat ($Mn\,O_2$, HO) besitzt eine schwarze Farbe, enthält 14,5% Wasser und wird durch Behandeln der Mangansäure mit Salpeter- und Schwefelsäure erhalten; besser aber durch Fällung einer Manganoxydulsalzlösung mit unterchlorigsauren Alkalien, wodurch ein dunkelbraunes äußerst trocknes Hydrat, $2\,Mn\,O_2$, H O, erhalten wird. Das zuerst genannte hingegen entspricht der Zusammensetzung $Mn\,O_2$, HO.

Prüfung des Braunsteins.

Die vielfache Anwendung des Braunsteins, welche von dem Sauerstoffgehalt desselben abhängt, macht es nothwendig, den Gehalt an Sauerstoff möglichst rasch ermitteln zu können. Denn der käufliche Braunstein enthält auch andere niedere Oxydationsstufen des Mangans oder auch fremde Substanzen beigemengt. Der Werth hängt, wie erwähnt, von der Sauerstoffmenge ab, die der Braunstein zu entwickeln im Stande ist, oder was dasselbe sagen will, von der Chlormenge, die er durch den zerlegenden Einfluß seines Sauerstoffs aus den Chlorverbindungen, namentlich der Salzsäure auszutreiben vermag. Die Hauptsache ist immer der Gehalt an reinem Pyrolusit, weil dieser unter den Sauerstoffverbindungen des Mangans jene Leistung am besten erfüllt. Demnach ist es nicht ganz gleichgültig, welcher Art die Beimengungen sind. Es finden sich nämlich solche darunter, die einen beträchtlichen Säureverbrauch bei der Chlorbereitung ohne entsprechenden Nutzen erfordern; andere aber, die sich gegen Säuren neutral verhalten und nur insofern Nachtheil bringen, als sie das Gewicht der Masse vermehren, ohne auf irgend eine Weise zu nützen. Der Techniker hat daher den Braunstein nach zwei verschiedenen Richtungen hin zu prüfen, einmal hinsichtlich der Sauerstoffabgabe oder vielmehr hinsichtlich des Sauerstoffgehalts und dieses ist immer die wichtigste Probe, zweitens in Betreff des Säureverbrauchs. Unter den Methoden, den nutzbaren Sauerstoff nach dem Gewichte zu bestimmen, ist folgende die bekannteste und genaueste. Sie gründet sich darauf, daß beim Zusammenbringen von Braunstein, Schwefelsäure und Kleesäure, diese letztere Säure, der Menge freiwerdenden Sauerstoffs entsprechend, in Kohlensäure übergeführt wird, welche entweicht, so daß aus dem dadurch entstehenden Gewichtsverlust auf die Menge freiwerdenden Sauerstoffs geschlossen werden kann, denn $Mn\,O_2$ (Braunstein) + SO_3, HO (Schwefelsäure) + $C_2\,O_3$, HO (Kleesäure) liefern Mn O, SO_3 (schwefelsaures

Manganoxydul) + 2 HO (Wasser) + 2 CO_2 (Kohlensäure). Es werden demnach durch je ein Mischungsgewicht Braunstein, welches 1 M.-G. Sauerstoff abgiebt, 2 M.-G. Kohlensäure entbunden, oder je 4,36 Gramm Braunstein entwickeln 4,4 Gramm Kohlensäure. Aus 0,99 Braunstein würden mithin auch 1,00 Gramm Kohlensäure entwickelt werden, weil aber diese Menge Kohlensäure, welche aus der kleinen Quantität Braunstein entwickelt wird, zu gering ist, so verdreifacht man am besten die bezeichnete Menge und wägt 2,97 Braunstein ab. Wäre dieser reines Manganüberoxyd, so würde er 3,00 Gramm Kohlensäure entwickeln. Wendet man die erwähnte Braunsteinmenge an, so hat man die entwichene Kohlensäure nur durch 3 zu dividiren und die gefundene Zahl giebt die Procente des Braunsteins an reinem Manganüberoxyd. Um nun diese Proben auszuführen, bedient man sich desselben Apparats, welcher zur Prüfung der Soda und Potasche bei der Alkalimessung erwähnt worden ist (s. Fig. 124 Bd. I).

Man nimmt 2,97 Gramm feingeriebenen Braunstein und 8 Grammen neutrales kleesaures Kali, welches man durch Lösen des Kleesalzes, mit kohlensaurem Kali gesättigt und Abdampfen der gesättigten Lösung krystallisirt erhält. Man bringt dieses Gemenge in das Kölbchen A, setzt bis 1/3 des Kolbeninhalts Wasser hinzu. Der Kolben B wird ebenso wie bei der Alkalienmessung zur Hälfte mit englischer Schwefelsäure angefüllt.

Ist der Apparat auf diese Weise vorgerichtet worden, so wird die Röhre b mit etwas Wachs verschlossen, bei d Luft angesaugt, um dadurch das Zurücksteigen eines Theils der Schwefelsäure von B nach A und zugleich die Zersetzung des Braunsteins, sammt der Kohlensäureentwicklung zu bewirken, indem die Kleesäure durch Einwirkung der Schwefelsäure in Kohlensäure und Kohlenoxydgas zerlegt wird. Hat diese Entwickelung ein wenig nachgelassen, so veranlaßt man durch abermaliges Ansaugen den Uebertritt einer zweiten kleinen Portion Schwefelsäure und fährt damit fort, bis sich kein Gas mehr entwickelt und im Kolben A kein schwarzes Braunsteinpulver mehr wahrzunehmen ist. Sobald man nun sich von dem Ueberschuß an Schwefelsäure in dem Kolben A überzeugt hat, wird der Wachspfropf weggenommen und durch Ansaugen bei d die Kohlensäure aus den beiden Flaschen ausgetrieben. Durch Wägung erfährt man nun den Gewichtsverlust, den der Apparat durch die Kohlensäureentwickelung erlitten hat, welchen man durch 3 zu dividiren hat, um die Procente von Manganüberoxyd zu erhalten, denn die Menge der Kohlensäure entspricht einer gleichwerthigen Menge Manganüberoxyd in dem Braunsteinerze. 2,97 Gramm Manganüberoxyd entwickeln nämlich genau 3 Gramm Kohlensäure und demnach hat man den Gewichtsverlust mit 100 zu multipliciren und das Product mit 3 zu dividiren, um den Gehalt an Ueberoxyd zu erfahren, oder vielmehr die Menge

zu ermitteln, welche in 100 Theilen enthalten ist. Gesetzt, der Gewichtsverlust habe in vorliegendem Falle 2,90 Gramm betragen, so enthält der Braunstein 290 : 3 = 96,6% Ueberoxyd. Man hat überhaupt zu berücksichtigen, daß 2 M.-G. Kohlensäure (44 Theile) 1 M.-G. Manganüberoxyd (43,7 Thl.) entsprechen. Hätte man eine andere Menge Braunstein, z. B. 4,00 Gr. Braunstein genommen und einen Gewichtsverlust von 3,5 Gramm Kohlensäure erfahren, so würde man folgenden Ansatz zu machen haben:

$$2\,CO_2 = 44 : MnO_2 = 42{,}7 = 3{,}50 ; x$$

$$x = 3{,}47 \text{ Gramm}$$

welche 86,7% entsprechen.

Eine andere Methode zur Prüfung der Braunsteinerze auf den Gehalt von Manganoxyd, besteht darin, daß man das Erz mit Salzsäure behandelt und aus der Menge des entwickelten Chlors, rücksichtlich seiner oxydirenden Einwirkung auf Eisenvitriol, den Procentgehalt berechnet. Der Werth der Manganoxyde ist nämlich der entwickelten Menge Chlor proportional. 43,7 Thl. (1 M.-G. reines Ueberoxyd) sind im Stande, 35,46 Thl. (1 M.-G.) Chlor zu entwickeln und diese können durch Wasserzerlegung 278 Thl. (2 M.-G.) krystallisirten Eisenvitriol in schwefelsaures Eisenoxyd umwandeln. Wählt man nun nach diesem Verhältniß die Braunstein- und Eisenvitriolmengen in Decigrammen, so sind 4,37 Gramme Braunstein und 27,8 Gramme Eisenvitriol, welcher völlig oxydfrei ist, zu nehmen.

Der Braunstein wird in feiner Pulverform in eine Digerirflasche gebracht und mit 40 Grammen starker Salzsäure und etwa 10 Grm. Wasser übergossen. Nun wird der Eisenvitriol ebenfalls in feinem Pulverzustande in ganz kleinen Portionen zugesetzt und nach jedem Hinzufügen dieses Salzes die Flüssigkeit stark bewegt und mit einem Glasstab ein Tropfen derselben herausgenommen und auf einen Porzellanteller fallen gelassen, auf welchem Tropfen einer Lösung von rothem Blutlaugensalz vertheilt sich befinden. Zeigt sich alsbald ein blauer Fleck, so erwärmt man die Flasche ein wenig, setzt von Neuem Eisenvitriol hinzu, schüttelt damit, bis kein Chlorgeruch mehr bemerkbar ist. Man prüft von Neuem und fährt, wenn nun die blaue Reaction verschwunden, mit dem erneuerten Zusatz von Eisenvitriol immer fort, bis mit der erwärmten, stark geschüttelten Flüssigkeit noch ein blauer Niederschlag auf dem Teller mit dem rothen Blutlaugensalz entsteht. Der nicht verbrauchte Eisenvitriol wird nun zurückgewogen und durch eine einfache Rechnung der Gehalt des untersuchten Braunsteins an Manganüberoxyd bestimmt. Gesetzt, man habe von den 27,8 Grammen Eisenvitriol 20 Grm. gebraucht, so wird der Prozentgehalt an Manganüberoxyd

$$\frac{20 \times 100}{27{,}8} = 71{,}9 \text{ betragen.}$$

Um sich das Wägen des nicht verbrauchten Eisenvitriols zu ersparen, kann man denselben in Wasser, unter etwas Schwefelsäurezusatz lösen, so daß die Lösung in einem Maßgefäße gerade 100 Raumtheile füllt. Die Anzahl der verbrauchten Raumtheile giebt sodann den Procentgehalt des Manganüberoxydgehalts an.

Nach einem andern Verfahren prüft man drn Braunstein auf folgende Weise. Man erhitzt denselben in einer dicken metallenen Schale über einer Weingeistlampe und rührt mit der Kugel eines Thermometers um und erhitzt bis zu 100°. Alsdann nimmt man eine kleine Quantität des getrockneten Braunsteins und behandelt dieselbe mit einer Normallösung von krystallisirter Kleesäure. 2,178 Grm. des getrockneten Braunsteins werden bei Gegenwart von 30—50 Kubikcentimetern einer titrirten Oxalsäurelösung, welche in einem Liter 63 Grm. krystallisirte Kleesäure enthält, durch 4—5 Kubikcentimeter Schwefelsäure in einer Kochflasche zersetzt, wobei Kohlensäure entweicht. Die Flüssigkeit wird bis 300 Kubikcentimeter mit Wasser verdünnt und die nicht zersetzte Oxalsäure mittelst einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali bestimmt. Da nun die Kleesäure und das Manganüberoxyd sich nach gleichen Mischungsgewichten zersetzen, so repräsentirt ein Kubikcentimeter verbrauchte Normal-Kleesäure $^1/_{1000}$ M.-G. Manganüberoxyd in Grammen. Ein Kubikcentimeter der Chamäleonlösung = 0,1846 Kubikcentimeter der Normallösung der Kleesäure. Die verbrauchten Kubikcentimeter werden auf die Normalkleesäure zurückgeführt. Diese wird von der angewendeten Totalmenge abgezogen und der Rest mit 2 multiplicirt, wodurch man den Gehalt des Braunsteins an Ueberoxyd in Procenten erhält.

Auch ist zur Ermittelung des Werthes des Braunsteins vorgeschlagen worden, den Braunstein mit überschüssigem Zinnsalz (Zinnchlorür) und Salzsäure zu erhitzen und das Zinnchlorür mittelst einer Lösung von zweifach chromsaurem Kali zu bestimmen. — Zinnchlorür und Manganüberoxyd liefern nämlich Zinnchlorid und Manganchlorür. Jedoch tritt dem völligen Gelingen dieses Verfahrens der nie fehlende Eisengehalt des Braunsteins in den Weg.

Um den Gehalt von mechanisch gebundenem Wasser in dem Braunstein zu ermitteln, verfährt man für gewerbliche Zwecke am einfachsten, wenn man den gepulverten Braunstein in dünnen Schichten bei 100° 6 Stunden lang trocknet. Am bequemsten geschieht dieses in Trockenschränken mit Hülfe kleiner kupferner Dampfkessel, so daß die Trockenschränke überall von siedendem Wasser oder Wasserdampf umgeben sind. Das Braunsteinpulver wird dann am besten in kleinen Messinggefäßen in die Trockenschränke eingesetzt.

Nach andern Angaben ist zwar die passendste Temperatur, bei welcher das chemisch gebundene Wasser ausgetrieben wird, 120°, aber 100° sind für Handelszwecke ausreichend, da über 100° höchstens 0,3 — 0,5% Wasser entweichen. — Der Gehalt an mechanisch gebundenem Wasser kann im Braunstein bis zu 15% betragen.

Mangansäure ($Mn O_3$; — in 100 Thl. 53,5 Mangan, 46,5 Sauerstoff). Die Mangansäure ist im freien Zustande noch nicht dargestellt worden und wird in ihren Verbindungen mit Basen nur künstlich erhalten. Die wichtigste Verbindung derselben ist die mit Kali. Das mangansaure Kali KO, $Mn O_3$, welches dargestellt wird, indem man irgend eine Oxdationsstufe des Mangans mit Kali, unter Zusatz von Salpeter oder chlorsaurem Kali zusammen glüht und die geglühte Masse mit Wasser auszieht. Die auf diese Weise erhaltene Masse, welche aus mangansaurem Kali besteht, bildet eine schön grüne Lösung, aus welcher sich bei langsamem Verdunsten unter der Luftpumpe grüne Krystalle absetzt. Die grüne Lösung, welche noch freies Alkali enthält, ändert sich an der Luft in eine violette, dann in eine rothe und endlich in eine farblose um, wobei sich braune Flocken von Manganoxyd und Manganüberoxyd abscheiden. Man nennt daher das mangansaure Kali wegen dieses Farbenwechsels mineralisches Chamäleon. Die rothe Färbung rührt von der Bildung der Uebermangansäure her. — Das mangansaure Kali ist zur chemischen Zeichentinte und zur Entfuselung des Branntweins und endlich als Entfärbungsmittel empfohlen worden.

Uebermangansäure ($Mn_2 O_7$; — in 100 Thl. 46,7 Mangan, 50,3 Sauerstoff). Diese Säure kann in freiem Zustande und als wässerige Säure erhalten werden. Die Darstellung derselben gründet sich auf die Eigenschaft der Mangansäure in Uebermangansäure und Manganüberoxyd zu zerfallen. Sie bildet sich, wie aus dem zuvor Gesagten sich ergiebt, wenn eine Lösung von mangansaurem Kali der Luft ausgesetzt wird, so wie auch, wenn man lösliche Manganverbindungen mit Chlorkalklösung oder mit unterchlorigsaurem Alkali erhitzt, doch ist sie schwierig in Krystallen abzuscheiden, und ebensowenig haltbar, als die Mangansäure. Man stellt sie dar, indem man kohlensaures Kali mit Aetzkali und Manganüberoxyd zusammenschmelzt, die geschmolzene Masse mit Wasser auszieht und die erhaltene purpurrothe Lösung von übermangansaurem Kali krystallisiren läßt. Das Kalisalz wird durch salpetersaures Silberoxyd und das Silberoxydsalz durch Barytwasser, und das Barytsalz endlich durch Schwefelsäure zerlegt. Die purpurrothe Lösung wird dann zur Trockne abgedampft.

Die wässerige Lösung der Uebermangansäure ist purpurroth, bei 30—40°, zersetzt sie sich in Sauerstoff und Manganüberüberoxydhydrat; sie zerstört

ferner alle Farbstoffe. Die trockne Säure verpufft heftig, wenn man sie mit Phosphor, Schwefel, Jod u. s. w. zusammenreibt. Das übermangansaure Kali, welches auf oben angegebenem Wege auch erhalten werden kann, indem man das rohe mangansaue Kali mit so vielem heißen Wasser behandelt, daß eine rothe Lösung entsteht, bildet nach dem Abdampfen der Lösung dunkelpurpurrothe, fast schwarze Krystalle, welche sich in 16 Thl. kalten Wassers auflösen und beim Zerreiben ein rothes Pulver liefern. — Das übermangansaure Kali dient in Lösung auf maßanalytischem Wege zur Bestimmung des Eisens ꝛc. und ist unter dem Namen „Chamäleonlösnng" bekannt.

Verbindungen des Mangans mit Schwefel und Chlor.

Schwefelmangan (Mn S; — in 100 Thl. 63,3 Mangan und 36,7 Schwefel) findet sich in der Natur in krystallinischen Massen von eisenschwarzer Farbe als Manganglanz oder Manganblende in Siebenbürgen, Mexiko ꝛc. Das spec. Gew. desselben entspricht 3,95—4,0. Auf künstlichem Wege erhält man diese Verbindung sowohl als Nebenproduct bei Bereitung der schwefligen Säure, als auch beim Glühen des Braunsteins mit Schwefel. Auf nassem Wege wird sie erhalten, wenn man ein neutrales mit etwas Ammoniak versetztes Manganoxydulsalz mit Schwefelwasserstoffgas fällt. In diesem Falle erscheint dann das Schwefelmangan in Form eines fleischrothen Niederschlags, welcher sich beim Trocknen an der Luft bräunt, während man im ersteren Falle ein schwarzes in Wasser unlösliches Pulver erhält.

Manganchlorür (Mn Cl) oder Chlormangan (in wasserfreiem Zustande in 100 Thl. 43,8 Mangan, 56,2 Chlor), in wasserhaltigem krystallisirten Zustande enthält es 36,4 $^0/_0$ Wasser. Dieses Salz erscheint in rosenrothen blättrigen Krystallen, welche leicht feucht werden, zerfließen, sich in Wasser und Weingeist leicht auflösen, aber auch bei 25^0 verwittern. Es findet sich mitunter in Mineralwässern und kann durch unmittelbare Verbindung des Mangans mit Chlorgas oder durch Behandlung des Braunsteins mit Salzsäure gewonnen werden. Es ist daher als Nebenprodukt bei der Chlorbereitung zu erzielen. Da aber der Braunstein fremde Metalle enthält, so muß man denselben erst mit Salpetersäure behandeln, welche Eisen, Kalk, Baryt auflöst und das Manganüberoxyd rein zurückläßt. Dieser Rückstand wird dann mit Wasser ausgewaschen und demselben Salzsäure (2 Thl. von 1,16 spec. Gewicht) hinzugefügt. Auch kann man die bei der Chlorbereitung als Nebenprodukte erhaltene saure Lösung von Manganchlorür auf die Weise reinigen, daß man den Rückstand zur Entfernung der freien Säure abdampft, mit Wasser verdünnt und die Flüssigkeit mit etwas kohlensaurem Manganoxydul kocht, indem man so viel hiervon hinzusetzt, daß eine abfil-

trirte Probe durch Blutlaugensalz völlig weiß nicht bläulich gefärbt wird. Durch das kohlensaure Manganoxydul wird das Eisen ausgeschieden, während sich Manganchlorür löst und als eine rosenrothe Flüssigkeit erscheint, wiewohl diese Lösung nie ganz rein ist, sondern immer Kalk, Baryt, Kupfer rc. enthalten kann, da diese, wenn sie im Braunstein vorkommen, mit in die Lösung eingehen und durch kohlensaures Manganoxydul nicht entfernt werden. Eine reine Lösung erhält man daher immer auf dem zuerst angegebenen Wege, nämlich durch Behandeln von Salpetersäure, jedoch ist hauptsächlich für technische Zwecke die Verunreinigung mit Eisenchlorid nachtheilig. Man hat daher ein Manganchlorür, hinsichtich seiner Reinheit, vorzugsweise mittelst Blutlaugensalz auf einen Gehalt an Eisen zu prüfen.

Anwendung.

Das Manganchlorür wird in der Kattundruckerei zur Erzeugung von braunem Grund benutzt; man bedruckt Gewebe damit, nimmt sie alsdann durch ein alkalisches Bad, wodurch Monganoxydul frei wird, welches sich schnell zu Oxydhydrat von brauner Farbe oxydirt. Der braune Grund wird durch Weinsteinsäure für Maschinendruck, mit Zinnchlorür für den Handdruck ausgebeizt, und um Gelb aufzutragen, mit Citronensäure in Verbindung mit salpetersaurem Bleioxyd und zweifach kohlensaurem Kali behandelt. Auch wird dasselbe zur Reinigung von Leuchtgas angewendet und ist zum Conserviren des Holzes empfohlen worden.

Manganchlorid ($Mn_2\ Cl_3$) bildet sich, wenn Manganoxyd in der Kälte mit Salzsäure behandelt wird. Die Lösung verwandelt sich aber bei gelindem Erwärmen in eine farblose Chlorürlösung.

Manganüberchlorid ($Mn_2\ Cl_7$) stellt ein grünliches Gas dar, welches bei 0^0 zu einer grünlich-braunen Flüssigkeit verdampft. — Auch mit dem Fluor geht das Maugan mehrere Verbindungen ein.

Manganoxydulsalze.

Kohlensaures Manganoxydul ($MnO,\ CO_2$; in 100 Theilen 61,8 Mangan und 28,2 Kohlensäure) findet sich in der Natur als Manganspath, jedoch stets mit kohlensaurem Eisenoxydul, kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Talkerde gemengt. Die Grundform ist ein Rhomboëder, aber außer in Krystallen, findet es sich auch in kugelig derben Massen. Die Farbe ist rosenroth ins Braune übergehend und das spec. Gew. entspricht 3,3—3,6. Man findet ihn in Ungarn, Siebenbürgen rc. Auf künstlichem Wege stellt man sich das kohlensanre Manganoxydul aus schwefelsaurem Manganoxydul, durch Fällung mittelst einer Lösung von kohlensaurem Natron dar. In diesem so gewonnenen Znstande stellt es ein, in Wasser

unlösliches, aber in kohlensaurem Wasser lösliches Pulver dar, woher es sich dann auch in Mineralwassern befindet.

Schwefelsaures Manganoxydul (MnO, SO_3; — in 100 Thl. 47 Manganoxydul und 53 Schwefelsäure). In wasserhaltigem Zustande in 100 Thl. 31,93 Manganoxydul, 35,87 Schwefelsäure und 32,20 Wasser. In diesem Zustande erscheint es in blaßrosenrothen säulenförmigen Krystallen von der Form des Eisenvitriols, daher denn dem Salze der Name Manganvitriol beigelegt worden ist. Das Salz ist in 2½ Theilen kaltem, weniger leicht in siedendem Wasser löslich, unlöslich in Weingeist, schmeckt zusammenziehend und verwittert in der Wärme. Es bildet mit Kali und Ammoniak krystallisirende Doppelsalze.

Der Manganvitriol, welcher unter 6° aus seiner Lösung mit 7 M.=G. Wasser krystallisirt, wird als Nebenproduct, bei der Bereitung des Sauerstoffs aus Braunstein und Schwefelsäure und mit schwefelsaurem Natron gemischt, bei der Darstellung des Chlors aus Braunstein und Kochsalz erhalten; um ihn aber rein zu gewinnen, wird ein Gemenge von Braunstein und Schwefelsäure geglüht, die scharf geglühte Masse wird in Wasser aufgelöst, wobei das Eisenoxyd zurückbleibt, dessen letzte Spuren durch Ammoniak entfernt werden können.

Der Manganvitriol ist empfohlen worden, um Holz gegen Moder zu schützen.

Kieselsaures Manganoxydul findet sich in der Natur im schwarzen Mangankiesel in Schweden, so wie im rothen Mangankiesel.

Der Manganalaun, ein in seiner Zusammensetzung dem Thonerdealaun entsprechendes Doppelsalz, besteht aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Manganoxyd ($KO, SO_3 + Mn_2O_3, 3 SO + 24 HO$). — Es wird erhalten, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxyd mit schwefelsauren Kali zersetzt und die Lösung bis zur Syrupsconsistenz eindampft. — Das hierzu erforderliche schwefelsaure Manganoxyd wird durch Digestion von reinem Manganüberoxyd mit concentrirter Schwefelsäure und allmähliges Auflösen des dadurch erhaltenen grünen Pulvers in Wasser erhalten. Die so erhaltene kirschrothe Auflösung enthält schwefelsaures Manganoxyd. Beim Erhitzen derselben scheidet sich ein braunes Oxyd aus, welches durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure wieder aufgelöst wird.

Eisen.

Kein Metall ist so unentbehrlich für das praktische Leben, als das Eisen, selbst Gold und Silber, die auch in mancher Beziehung als weit wichtiger und nothwendiger erscheinen möchten, bezeichnen nicht so die Höhe der Cultur,

der geistigen und physischen Kraft der Völker, als die Vollkommenheit in der Bearbeitung des Eisens. Die Gewinnung dieses so weit verbreiteten Metalls kann wegen der zahlreichen und wichtigen Anwendung, welche es erleidet, als eine unerläßliche Bedingung der Civilisation betrachtet werden. Die Verbreitung des Eisens ist bekannt genug und es findet sich theils gediegen wie im Meteoreisen, theils mit Sauerstoff verbunden, theils mit Schwefel vereinigt in verschiedenen Eisenerzen. Die wichtigsten solcher Erze, welche auch zur Gewinnung des Eisens benutzt werden, sind: der Eisenglanz, ein Eisenoxyd ($Fe\ O_3$), welches in verschiedenen Abänderungen vorkommt, der Brauneisenstein, ein Oxydhydrat ($Fe_2\ O_3$, HO), Schwefeleisen oder Schwefelkies ($Fe\ S_2$), Magneteisenstein, ein Eisenoxydoxydul (FeO, $FeO_3 = Fe_3\ O_4$), Raseneisenstein, Gelbeisenstein, Spatheisenstein oder kohlensaures Eisenoxydul (FeO, CO_2).

Das natürliche gediegene Eisen findet sich in dem Meteoreisen und zwar scheint das meiste gediegene Eisen meteorischen Ursprungs zu sein; es ist gewöhnlich nickelhaltig, von lichtstahlgrauer ins Silberweiße übergehende Farbe, einem spec. Gew. 7,8, und wird vom Magnet angezogen. Das am 14. Juli 1847 bei Braunau niedergefallene Meteoreisen von 7,747 spec. Gew. besteht aus einer Legirung von Eisen, Nickel und Kobalt nebst einigen andern Elementen. Die proc. Zusammensetzung war folgende: 91,882 Eisen, 5,517 Nickel, 0,529 Kobalt, nebst einem Rest von 2,072, welcher aus Kupfer, Mangan, Arsen, Kalk, Magnium, Kiesel, Kohle, Chlor und Schwefel bestand. Ein gediegenes Eisen von Hraschina zeigte sich aus 96,5 Eisen 3,5 Nickel, ein sibirisches aus 98,6 Eisen 1,5 Nickel bestehend. Ein ganz reines, namentlich von Nickel, Chrom und Kohle freies Eisen soll das von Skriba (New-York und Walker-County) (Alabama) sein. Letzteres Stück wog 165 Pfd.

Vor dem Löthrohr ist es unschmelzbar, löst sich in Salzsäure unter Entwickelung von Wasserstoffgas, sowie aber eine Menge Schwefel beigemengt ist, verbreitet das Wasserstoffgas einen unangenehmen Geruch nach Schwefelwasserstoff. Eine der größten Massen gediegenen Eisens von 1400 russischen Pfunden (das sogenannte Pallas'sche Eisen) wurde in der Nähe vom Jenisey in Sibirien gefunden. Eine andere Masse, 194 Pfd. schwer, wurde bei Lenarto in Ungarn, im Bergwerke von San Jago del Estero in Südamerika eine dergleichen von 30,000 Pfd. Aehnliche, wenn auch kleinere Massen, wurden bei Aachen, bei Bitburg im Trierschen, bei Villa im Mailändischen, zu Ellbogen in Böhmen, am Cap der guten Hoffnung, in Nordamerika gefunden. Die meteorische Entstehung des gediegenen Eisens von Hraschina ist geschichtlich nachgewiesen und das Niederfallen desselben wurde am 26. Mai 1851 von vielen Zeugen beobachtet. Nach einigen noch

weiter zu bestätigenden Nachrichten soll das gediegene Eisen nur in Körnern unter dem Platina am Ural in deutlichen Octaëdern krystallisirt, in der Grafschaft Guildford in Nordamerika, so wie in einem zwei Zoll mächtigen Lager im Glimmerschiefer des Canaangebirges in Nordamerika und in der Grauwacke, östlich von Tennesee in kleinen Körnern und Blättchen gefunden worden sein.

Die meteorischen Massen, gewöhnlich Meteorsteine genannt, welche auf unseren Erdkörper herabfallen, sind meistens Mineralgemenge, welche als Hauptbestandtheile Eisen und Nickel enthalten. Diese Meteorsteine sind meist graue, zerreibliche rundliche oder eckige Massen mit harter, wie geschmolzener Rinde überzogen, von 3,4—3,7 spec. Gewicht. Die oben erwähnte Pallas'sche Masse, welche nach ihrem Entdecker „Pallas" so benannt worden ist, besteht meistentheils aus Nickeleisen, (eine in den verschiedenen Meteorsteinen häufig vorkommende Legirung), welches Körner des Minerals Olivin enthält, der hauptsächlich aus kieselsaurem Eisenoxydul und kieselsaurer Talkerde besteht. Der Meteorstein von Klein-Wenden bei Nordhausen ist als ein Gemenge von Olivin Augit und Labrador nachgewiesen worden, in welches etwa 20 % Nickeleisen nebst etwas Magnetkies und Chromeisen eingesprengt sind. Ein Meteorstein von Blansko in Mähren enthielt ungefähr 17 % Nickeleisen, 42 %, Olivin, ¾ % Chromeisen nebst Zinnstein und gegen 40 % eines Silikatgemenges, welches aus Augit und Oligoklas bestehen soll. Ein Meteorstein von Erxleben bestand ferner aus 1,415 Eisen, 1,579 Nickel, 2,925 Schwefel, 36,320 Kieselerde, 23,584 Talk, 1,604 Thonerde, 1,922 Kalk, 5,574 Eisenoxydul, 0,705 Manganoxydul, 0,246 Chromoxyd, 0,741 Natron. Außerdem sind noch z. B. der Meteorstein von Utrecht, Macedonien, Richmond, Juvenas zu erwähnen und es mag bemerkt werden, daß bisher in dem Meteorsteine die chemischen Elemente hinsichtlich des Grades ihrer Häufigkeit im Vorkommen in folgender Reihe geordnet werden können: Eisen, Nickel, Magnesium, Sauerstoff, Kiesel, Schwefel, Calcium, Aluminium, Chrom, Natrium, Kalium, Cobalt, Kohle, Phosphor, Chlor, Mangan, Zinn, Kupfer, Wasserstoff (?), Titan, Arsenik. Es sind also Stoffe darin enthalten, welche auch in unserer Erdkruste häufig auftreten, wiewohl hier aber in anderer Reihe. Wenn schon dies letztere Verhältniß die Meteorsteine im Ganzen als wesentlich verschieden von unsern Gebirgsarten herausstellt, so geschieht dies noch mehr durch das häufige Vorkommen metallischen Eisens und Nickels, welches dem uns zugänglichen Theile unserer Erdrinde ganz fremd ist. Als bisjetzt in den Meteorsteinen aufgefundene Bestandtheile lassen sich folgende aufführen: schweflige Säure, schwefelsaure Talkerde, schwefelsaures Natron, schwefelsaures Nickeloxydul, schwefelsaures Eisenoxydul, unterschwefligsaures Natron, unterschwefligsaure

Talkerde, Eisen-, Nickel- und Kobaltchlorid, Chlor-Calcium, Natrium, Magnesium; Kieselsäure, Apatit.

Magneteisenstein. Eisenoxydul-Oxyd ($FeO, Fe_2 O_3$; in 100 Thl. 69 Eisenoxyd und 31 Eisenoxydul) findet sich theils in Krystallen meistens in regelmäßigen Octaedern, aber auch in Rauten-Zwölfflächnern, zum Theil in dichten körnigen Partien, derb und eingesprengt von schwarzer ins Stahlgraue übergehender Farbe und einem spec. Gew. von 4,9—5,2. Er folgt dem Magnet und ist bisweilen selbst magnetisch; der krystallisirte zeigt einen Metallglanz und muschligem Bruch; findet sich sehr verbreitet, aber nirgends so wie in Schweden und Norwegen, wo er ausgedehnte Lager bildet. Außerdem kommt er vor in Tyrol, Graubünden, Piemont, Joachimsthal in Böhmen, Mähren, Schottland, Nordamerika u. s. w. Man findet ihn überhaupt in älteren Gebirgsarten, weniger häufig in Gängen des Uebergangsgebirges. Der Magneteisenstein ist eins der vorzüglichsten Eisenerze und liefert schon bei einem geringen Zuschlag ein geschmeidiges Eisen, welches sich sowohl zu Stabeisen als auch zur Stahlbereitung eignet.

Der **Brauneisenstein** findet sich in verschiedenen Abänderungen in krystallinischen Blättern, häufiger derb, faserig, schuppig, angeflogen und eingesprengt oder tropfsteinartig, kugelig, nierenförmig, von brauner ins Röthliche, Gelbliche und Schwärzliche übergehender Farbe von 3,8—4,2 spec. Gew. In 100 Thl. des krystallinischen Brauneisensteins sind 89,689 Eisenoxyd und 10,3011 Wasser enthalten; er ist demnach ein Eisenoxydhydrat $= Fe_2 O_3 + HO$. Es sind hiervon folgende Abänderungen zu unterscheiden. **Rubinglimmer** in krystallinischen Blättchen von brauner röthlicher Farbe, findet sich mit faserigem und dichtem Brauneisenstein im Siegen'schen, am Westerwald und in Ungarn; er enthält etwa 86 % Eisenoxyd, 11 % Wasser nebst etwas Manganoxyd und Kieselerde. **Schuppig-faseriger Brauneisenstein** von rothbrauner Farbe mit durchschnittlich 88 % Eisenoxyd, kommt am Schwarzwald, am Westerwald, zu Bieber im Hanau'schen, Iberg am Harz, Silberbach in Westphalen vor; als **Nadeleisenerz** in stängligen, braunen bis eisenschwarzen Massen mit einer gleichen Menge Eisenoxyd, wie das vorige, bei Freiberg, Zwickau, Oberkirchen, Ungarn: Der **faserige Brauneisenstein** (gelber, brauner und schwarzer Glaskopf) tropfsteinartig, trauben- und nierenförmig, nelkenbraun, gewöhnlich mit 80 % Eisenoxyd, ist eins der verbreitetsten Eisenerze und findet sich am Harz, im Erzgebirge, im Nassauischen, in Kärnthen, Steiermark, Böhmen, Ungarn, Siebenbürgen u. s. w., im Ur- und Uebergangsgebirge; am Schwarzwald in Gängen des bunten Sandsteins, bei Schmalkalden und im Siegen'schen im Zechstein. Mit diesem Erze zusammen findet sich auch gewöhnlich der dichte Brauneisenstein und der gelbliche, braune, zerreibliche Eisenocker.

Der thonige Brauneisenstein ist eine Verbindung von Eisenoxydhydrat mit mehr oder weniger Thonerde, bisweilen auch durch Kalk, Kieselerde und Manganoxyd verunreinigt. Er findet sich als kugeliger, knolliger, nierenförmiger, ockergelber oder rothbrauner, schaliger Thoneisenstein und kugeliger Thoneisenstein (Linsenerz oder Bohnerz) im jüngern Flötzgebirge, und endlich auch als körniger oder gemeiner Thoneisenstein. — Der Gehalt an Eisenoxyd wechselt in den Thoneisensteinen beträchtlich und zwar zwischen 50—80%.

Eisenglanz. Von stahlgrauer ins Schwarze und Rothe übergehender Farbe, häufig angelaufen und in alle Farben spielend, entspricht einem spec. Gew. von 5,0—5,3. Im reinsten Zustande besteht er aus 69,34 Eisen und 30,66 Sauerstoff, wozu häufig Verunreinigungen von Mangan, Kiesel und Thonerde kommen, er ist demnach ein Eisenoxyd ($Fe_2\ O_3$).

Der Eisenglanz findet sich krystallinisch-blätterig, namentlich im Schwarzwald, Steiermark, Schlesien, Kurhessen, bei Osnabrück, Iserlohn, in Böhmen, Sachsen, überhaupt auf Lagern und Gängen im älteren Gebirge und eingesprengt in verschiedenen Gesteinen, namentlich im Granit, Gneiß. Ferner findet er sich faserig, schuppig, erdig, dicht, kugelig, tropfsteinartig, massig auch eingesprengt, schwarz ins Stahlgraue und Bräunlichrothe als sogenannter Rotheisenstein, von welchem man verschiedene Spielarten unterscheidet: die faserige strahlige, oder den sogenannten rothen Glaskopf oder Blutstein, die schuppige, lockere oder den Rotheisenrahm; die zerreibliche, abfärbende bräunlich-rothe bis blutrothe von erdigem Bruch oder den Rotheisenocker; die derbe von dichtem, ebenem Bruch, oder den dichten Rotheisenstein.

Der Rotheisenstein ist sehr verbreitet und findet sich im Ur- und Uebergangsgebirge, sowie im Flötzgebirge bisweilen in sehr beträchtlichen Lagern; — nicht selten findet man alle Abänderungen beisammen.

Als Hauptfundorte können folgende genannt werden: Ilefeld, Zorge, Andreasberg am Harz, Saalfeld in Thüringen, Waldenburg, Rudelstadt in Schlesien, Rothenfels und Hohenburg in der Oberpfalz, in Sachsen, Schönmünzach am Schwarzwald.

Spatheisenstein und Eisenglanz gehören zu den besten und ergiebigsten Eisenerzen und werden gewöhnlich überall, wo sie sich in beträchtlicher Menge finden, in Hohöfen verschmolzen.

Als ein inniges Gemenge von Rotheisenstein nnd Thon ist hier noch der thonige Rotheisenstein oder rothe Thoneisenstein zu erwähnen, welcher, wie z. B. am Oberharz, Lager im Flötzgebirge bildet. — Der Röthel ist früher erwähnt worden und es ist endlich auch der bei Ilefeld am Harz, in Oesterreich und am Schwarzwald vorkommende rothe Kieseleisenstein anzuführen.

Der in Wiesen, Sümpfen, Morästen, in mehreren Provinzen Preußens; im Holsteinischen, Schweden u. s. w. vorkommende ockergelbe oder gelblich-braune Raseneisenstein (auch Wiesenerz genannt) wird ebenfalls in Hochöfen verschmolzen und enthält neben 60—70 Eisenoxyd eine beträchtliche Menge Wasser, sowie auch Phosphorsäure und Spuren anderer Beimengungen; er liefert ein leichtflüssiges, kaltbrüchiges Eisen, weil es immer durch etwas Phosphoreisen verunreinigt ist, es taugt daher mehr zu Gußwaaren als zu Stabeisen und Stahlbereitung. Der Phosphorgehalt wechselt gewöhnlich zwischen $^1/_2$—8 $^0/_0$. Er ist ein neueres Erzeugniß, welches sich täglich aufs Neue bildet. Man erkennt das Vorhandensein desselben an dem rostgelben Schaum, womit sich das Wasser solcher Sümpfe bedeckt, und an einem frühzeitigen Absterben des Grases beim Eintreten trockner Witterung *).

Spatheisenstein oder Eisenspath ist kohlensaures Eisenoxydul, (FeO, CO_2); findet sich theils in Rhomboëdern, meistens aber derb und eingesprengt, faserig, auch kugelig, nierenförmig, von weißer, in's Gelbe, Braune und Schwarze übergehender Farbe und einem spec. Gewicht von 3,6 — 3,9.

Der Spatheisenstein enthält außer kohlensaurem Eisenoxydul auch stets etwas kohlensaures Manganoxydul, kohlensauren Kalk und kohlensaure Talkerde. Ein Spatheisenstein von Tilkerode fand sich zusammengesetzt aus 57,50 Eisenoxydul, 36,00 Kohlensäure, 3,50 Manganoxyd, 1,25 Kalk. Manche Spatheisensteine enthalten sogar bis $5^0/_0$ Talkerde. Er findet sich auf eignen Gängen und Lagern im Ur- und Uebergangsgebirge, namentlich bei Neudorf am Harz, bei Altenberg und Ehrenfriedersdorf im Erzgebirge, bei Lobenstein im Voigtlande, in ausgezeichneter Mächtigkeit am Stahlberg im Nassauischen, bei Schmalkalden und im Erzberg in Steiermark, ferner in Tirol, in Rheinbaiern, Graubünden, im Würtenbergischen, am Schwarzwald, Koblenz 2c. Der Spatheisenstein ist eins der besten Eisenerze und eignet sich vorzüglich zu Stabeisen, besonders aber auch zur Stahlfabrikation; er ist sehr leicht reducirbar, wird durch Rösten braunroth und liefert, wenn viele Erden beigemengt sind, ein graues Roheisen.

Der nierenförmige oder kugelförmige Spatheisenstein ist der sogenannte Sphärosiderit, welcher namentlich aufliegenden Stöcken im Flötzkalk der Steinkohlenformation, in Begleitung von Brauneisenstein, Kupfer- und Eisenkies vorkommt.

Der graue, braune auch röthliche, thonige Sphärasiderit, welcher ebenfalls zum Ausbringen des Eisens benutzt wird, ist ein inniges Gemenge von Spatheisenstein mit Thon und Kieselerde; er findet sich in Flötzen des

*) Anmerk. Die bekannte Umbra ist ein brauner Eisenocker.

Quadersandsteins im Schwemmlande und in dem Thon und Letten des Steinkohlengebirges im Braunschweigischen, an der Weser, in Schlesien, Frankreich, England u. s. w.

Schwefelsaures Eisenoxydul oder Eisenvitriol ist ein neueres Erzeugniß, in Folge der Zersetzung des Schwefelkies, wovon später bei dem künstlichen Eisenvitriol die Rede sein wird.

Phosphorsaures Eisenoxydul oder Blaueisenstein findet sich theils in Krystallen, deren Grundform eine rechtwinklige Säule ist, durchscheinend, indigoblau, ins Grüne und Schwarze übergehend, von muschligem Bruch und 2,6—2,7; entspricht der Zusammensetzung: 33 Eisenoxydul, 12 Eisenoxyd, 29 Phosphorsäure, 25 Wasser; nach Anderen: 41,0 Eisenoxydul, 26,4 Phosphorsäure, 31,0 Wasser; er findet sich bei Bodenmais und Amberg in Baiern, auf Branneisenstein, ferner bei Cornwall, Grönland, Siebenbürgen; häufiger ist der erdige Blaueisenstein oder die Blaueisenerde, ebenfalls phosphorsaures Eisenoxydul, ein neueres Erzeugniß auf Torf, Thon, Lehm, in Sümpfen und Torfmooren verschiedener Länder, so z. B. im Würtembergischen, im Holsteinischen, in Thüringen, im Braunschweigischen, bei Frankfurt am Main, Schlesien &c. Auch gehört hierher der Grüneisenstein, ein phosphorsaures Eisenoxyd; (in 100 Theilen 63 Eisenoxyd, 27 Phosphorsäure, 8 Wasser). Dieses Erz tritt in kugeligen, traubigen, dunkellauchgrünen Partien auf und findet sich auch erdig in Baiern, Kurhessen, Sachsen &c.

Kieselsaures Eisenoxydul findet sich in vielen Mineralien beigemengt und $^1/_3$ kieselsaures Eisenoxydul kommt in einem Eisenerze vor, welches bei Düren in der Nähe von Aachen verschmolzen wird, jedoch können die Kieseleisensteine für sich allein nicht gut verschmolzen werden; sie dienen daher als Zuschlag.

Titaneisen, Chromeisenstein, Arsenikeisen &c. werden bei den betreffenden Elementen Erwähnung finden. Schwefeleisen oder Schwefelkies, Wasserkies, Magnetkies &c. sämmtlich Verbindungen des Eisens mit dem Schwefel in verschiedenen Verhältnissen; werden nicht auf Eisen verhüttet, da eine vollständige Scheidung des Schwefels im Großen äußerst schwierig und kostspielig sein würde. Diese Erze werden daher weiter unten bei den Verbindungen des Eisens mit Schwefel überhaupt ausführlicher besprochen werden.

Das aus den aufgeführten Erzen ausgebrachte reine Eisen ist fast silberweiß, sehr zähe und weich, so daß es, ohne zu zerbrechen, hin und her gebogen werden kann. In der Rothglühhitze wird es bekanntlich so weich, daß es durch Walzen oder Hämmern sich in verschiedene Formen bringen läßt und in der Weißglühhitze wird es bekanntlich noch weicher. Da sich

mehrere Stücke bei dieser Temperatur zu einem einzigen vereinigen lassen, so ist es schweißbar. Reines Eisen kann nur bei sehr hoher Temperatur geschmolzen werden und zeigt bei langsamem Erkalten eine Neigung zu krystallisiren. Es ist unter allen Metallen das zäheste, wird vom Magnete angezogen und auch selbst magnetisch; jedoch behauptet es diese magnetische Eigenschaft länger, wenn es kohlenhaltig ist. In lufthaltigem Wasser wird es mit Oxydhydrat, dem sogenannten Eisenrost überzogen, ist das Wasser hingegen luftfrei, so kann es in demselben aufbewahrt werden, ohne jene Veränderung zu erfahren. Ebenso verändert sich das Eisen in trockner Luft nicht, während es in feuchter sich mit einer Schicht von Rost überzieht. Das Eisen läßt sich ferner unverändert aufbewahren, wenn es mit einer geringen Menge Zink versetzt wird, worauf das Galvanisiren des Eisens beruht. Es verbindet sich mit dem meisten nichtmetallischen Elementen und die Verbindung ist häufig von Licht und Wärme begleitet. Mit dem Sauerfloff vereinigt es sich zu Eisenoxydul (FeO; in 100 Thl. 77 Eisen, 22,23 Sauerstoff); zu Eisenoxyd, ($Fe_2 O_3$; in 100 Thl. 70 Eisen und 30 Sauerstoff) zu Eisensäure FeO_3, die bis jetzt noch von geringer Wichtigkeit ist und in 100 Thl. 53,8 Eisen und 46,2 Sauerstoff enthält; ferner zu Eisenoxyduloxyd, welches in 100 Thl. 72,41 Eisen und 27,5 Sauerstoff oder 31,04 Eisenoxydul, 68,90 Sauerstoff enthält. Diese Oxydationsstufen sind bereits als natürlich vorkommende erwähnt worden und werden weiter unten unter den Verbindungen des Eisens ausführlicher besprocheu werden. Mit den Metallen bildet es nur einige Legirungen, z. B. in feingepulvertem Zustande zu 1 Gewichtstheil mit 2 Thl. Quecksilberchlorid, 2 Thl. Wasser, (unter Zugießen einiger Tropfen Wasser) ein reines Eisenmalgam; in verdünnten Säuren löst es sich leicht, indem es Wasserstoff austreibt und an die Stelle desselben tritt; es gehört daher zu den wasserzersetzenden Metallen. In sehr starken Säuren ist es daher schwer löslich. Mit verdünnter Salpetersäure übergossen, entwickelt es, unter Bildung von salpetersaurem Eisenoxydul, Stickoxydulgas. Eine merkwürdige Eigenschaft des Eisens ist das eigenthümliche Verhalten desselben, welches es unter gewissen Umständen gegen Salpetersäure zeigt. Taucht man nämlich ein reines Stück Draht in Salpetersäure, von etwa 1,30 spec. Gewicht, so wird sich der Draht unter Gasentwickelung auflösen. Dagegen wird das Eisen in einen passiven Zustand versetzt, wenn man das eine Ende des Drahts in eine Flamme hält und nach dem Erkalten den oxydirten Theil zuvor in Salpetersäure taucht. So behandelt wird das Eisen chemischen Einwirkungen widerstehen, sowie dies auch der Fall ist, wenn der Draht mehrere Male in Salpetersäure getaucht und in Wasser abgewaschen worden; selbst auch, nachdem es in Salzlösungen eingetaucht worden ist, erhält es diesen passiven Zustand.

Im gewöhnlichen Leben kommt das Eisen in drei verschiedenen Zuständen vor, nämlich als Guß- oder Roheisen, Stab- oder Schmiedeeisen und als Stahl; jedoch ist es in diesen verschiedenen Zuständen keineswegs ein reines Eisen, sondern enthält immer kleinere Mengen anderer Körper, welche die Verschiedenheit der Eigenschaften dieser Zustände des Eisens bedingen.

Chemisch reines Eisen erhält man nur, indem man über erhitztes Eisenoxyd Wasserstoffgas leitet, indem sich Wasser bildet und metallisches Eisen in feinzertheilter Gestalt zurückbleibt. Für die meisten chemischen Zwecke kann Schmiedeeisen als reines Eisen benutzt werden und man erhält es auch, wenn man Eisendraht zerschnitten und durch Erhitzen an der Luft oberflächlich oxydirt, oder gemengt mit etwas Eisenoxyd, in einen hessischen Tiegel bringt, eine Decke von grünem Glase giebt, den Tiegel verkittet und im Gebläseofen der stärksten Weißglühhitze aussetzt. Ein auf diese Weise erhaltenes Eisen ist fast rein.

Die Hauptsache ist aber für den Techniker und Hüttenmann aus den natürlich vorkommenden Eisenerzen ein möglichst reines Eisen in Form von Roheisen oder Gußeisen, Stab- oder Schmiedeeisen und Stahl zu gewinnen, und dieser mit verschiedenen Operationen verbundene Proceß heißt das Ausbringen des Eisens, welches hier auch für unsern Zweck ausführlicher besprochen werden muß.

Der ganze Proceß läßt sich im Wesentlichen in die Abscheidung oder Reduction in den sogenannten Hohöfen und in die Umwandlung des so erhaltenen Roheisens in Stabeisen, durch den Frischproceß oder das Frischen eintheilen, und diese beiden Operationen bezeichnet man mit dem gemeinschaftlichen Namen das Zugutemachen. Zwei Eigenschaften des Eisens sind es besonders, welche beim Ausbringen des Erzes vorzugsweise in Betracht kommen, nämlich: Theilchen von reinem oder doch fast reinem Eisen, welches im Ofen so gut wie unschmelzbar ist, kleben bei starker Rothglühhitze zu einer festen Masse zusammen, und das Metall bildet in hoher Temperatur mit Kohlenstoff eine leicht schmelzbare Verbindung. Auf die erste Eigenschaft gründet sich die Methode, das Eisen in fast reinem, wie schmelzbarem Zustande aus den Erzen zu gewinnen und auf die zweite Eigenschaft, die Darstellung des Eisens als schmelzbares, kohlenstoffhaltiges Eisen, d. h. als Guß- oder Roheisen. Ehe aber die Eisenerze zu diesen Schmelzprocessen verwendet werden können, müssen sie verschiedene andere Operationen erleiden, denn sehr selten finden die Eisenerze sich rein in der Natur, sondern sie sind meistentheils Gemenge von eigentlichen Eisenverbindungen mit kieselsauren Verbindungen und kohlensauren Salzen; auch die Reichhaltigkeit an Eisen ist für ihre Verwendbarkeit nicht allein maßgebend, da gewisse Verun-

reinigungen, wie namentlich Schwefeleisen, schwefelsaure und phosphorsaure Salze und Arsenverbindungen, indem sie einen bedeutenden Gehalt des Productes an Schwefel, Phosphor und Arsen bedingen, die Eigenschaften desselben bis zur Unbrauchbarkeit abändern können. Manche Erze enthalten kieselsaure Verbindungen, welche durch ihre große Strengflüssigkeit den Gang der Schmelzoperation stören oder dieselbe ganz unmöglich machen. Je poröser und lockerer die Erze auftreten, um so leichter erfolgt im Ofen die Reduction derselben durch Verbrennungsgase. Diese Erze erfordern hingegen eine sehr hohe Temperatur und man wird demnach unter den Eisenerzen reine und unreine, streng- und leichtflüssige, schwer und leicht reducirbare, arme und reiche zu unterscheiden haben.

Die wichtigeren Eisenerze, welche zum Aufbringen des Eisens sich eignen, sind hinsichtlich ihres Vorkommens und ihrer äußeren Eigenschaften, sowie ihrer chemischen Zusammensetzung, früher besprochen worden, aber es mag hier noch erwähnt werden, obgleich sich dieses schon bei genauerer Betrachtung aus jener Charakteristik ergiebt, daß der Magneteisenstein und Eisenglanz, beide sehr reiche Erze, wegen ihrer Dichtigkeit schwer reducirbar sind, daß ferner das Eisenoxydhydrat in seinem verschiedenen Auftreten als Brauneisenstein, Rasen- oder Sumpferz eine geringere Ausbeute an Eisen liefert, als die beiden erstgenannten Erze, hingegen wegen seiner Lockerheit leichter reducirbar ist, als jenes; jedoch ist dieses häufig mit den nachtheiligen phosphorsauren Salzen verunreinigt. Besonders ist, wie erwähnt, der Spatheisenstein zur Erzielung eines erwünschten Products geeignet.

Um nun die Eisenerze für die Schmelzung tauglich zu machen, werden sie, in Rücksicht auf das hier Gesagte vorbereitet, welches sich namentlich auch auf eine Ersparniß an Brennstoff erstreckt. Die Aufbereitung der Eisenerze, das Brennen und Pochen oder Zerkleinern und Gattiren sind vier Operationen, welche zunächst vorgenommen werden müssen. Die Aufbereitung ist sehr einfach und zwar einfacher, als bei andern Erzen, weil solche Erze, die einer weitern Aufbereitung bedürfen, aus ökonomischen Gründen nicht berücksichtigt werden können, denn sonst müßte das fremde beigemengte taube Gestein durch Pochen und Schlämmen von den schweren Erzen mechanisch getrennt werden. Bei solchen Erzen aber, die eine zweckmäßige Verhüttung versprechen, findet das Pochen nicht statt; die Erze werden vielmehr durch Handscheidung getrennt, und wenn die Gebirgsart von solcher Beschaffenheit ist, daß sie durch langes Liegen an der Luft mürbe wird und sich vom Erze abscheidet, so läßt man die Letzteren abliegen, wie dies z. B. beim Thoneisenstein geschieht, bei welchem sich der Schieferthon förmlich ablöst. Raseneisensteine werden gewaschen, nicht aber die ockerigen und mulmigen, weil dadurch der Ocker getrennt werden würde, der sich am besten verschmelzen läßt.

Hierauf folgt das Brennen oder Rösten oder auch eine Vorbereitung durch das Verwittern, welche bei milden, nicht steinartigen Erzen ausreichend ist.

Das **Rösten** hat den Zweck, den Zusammenhang der Masse zu vermindern, feste Stücke locker und mürbe zu machen, Wasser und Kohlensäure auszutreiben und bei den Erzen, welche eingesprengten Schwefelkies enthalten, den Schwefel vom Eisen zu trennen, und bei diesen Erzen ist die Operation, wenn man ein gutes Roheisen erzielen will, vorzugsweise nothwendig. Das Rösten geschieht entweder in Haufen oder zwischen Mauern, d. h. Röststadeln (siehe hierüber „die chemischen Operationen" und die beifolgende Fig. 1) oder in Oefen. Solche Erze, welche Schwefelkies enthalten, bedürfen beim Rösten unbedingt des Zutritts der Luft, die übrigen nicht, (übrigens siehe hierüber die Besprechung der Operationen, zu Anfange der Metalle).

Wird das Brennen in Schachtöfen vorgenommen, so schichtet man das Erz mit Holzkohlen oder mit Kohks und zieht es an der Schachtsohle mittelst angelegter Abgänge aus; auch wird wohl, wie bei den Kalköfen nur die Flamme mit dem Erz in Berührung gebracht, aber in diesem Falle müssen besondere Feuerplätze angelegt werden.

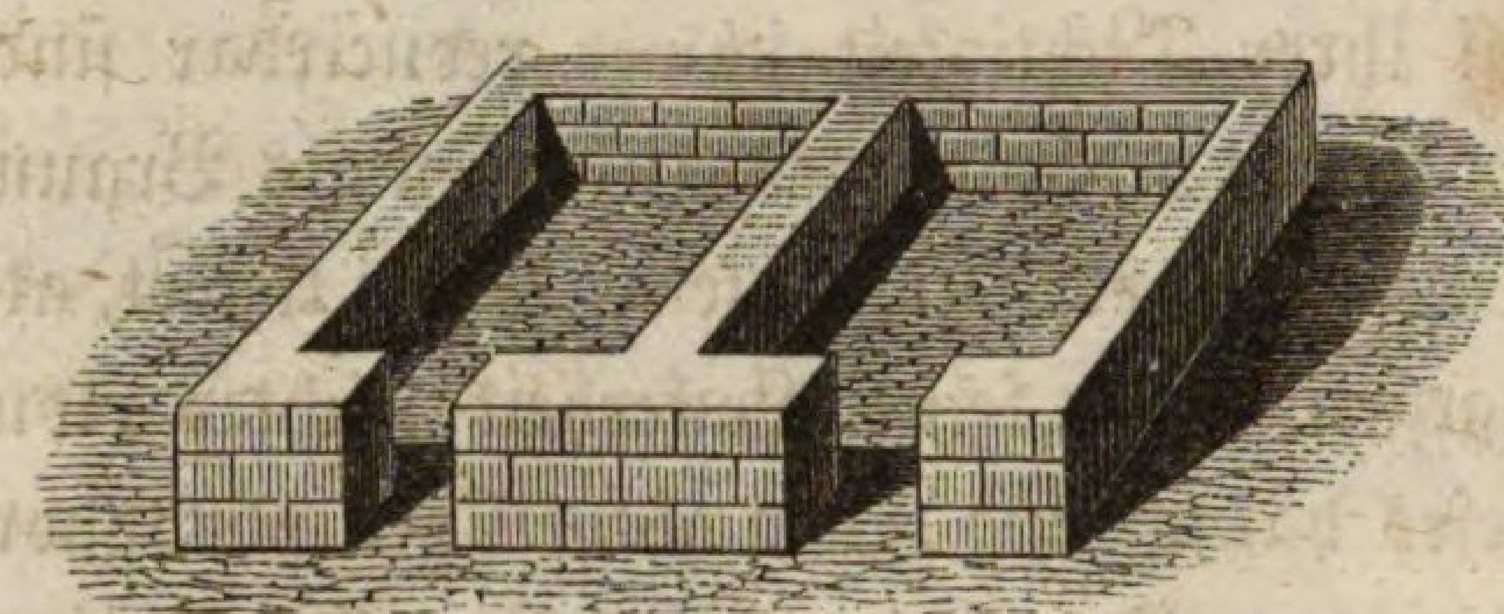


Fig. 1.

Die gerösteten Erze werden in kleine Stücke zerschlagen, um später die Reduction zu erleichtern und diese rein mechanische Operation geschieht durch Menschenhände, meistens aber durch Pochen, mittelst Pochhämmer, Pochstempel oder Pochwalzen. Die so gerösteten und zerkleinerten Erze werden alsdann **gattirt**, d. h. es werden reichere Erze mit ärmeren gemischt. Die gattirten Erze, welche aus einer Sauerstoffverbindung des Eisens und des Ganges, (Kieselsäure oder Kalk bestehen), werden nun mit kalkhaltigen Substanzen Quarz 2c. gemengt, und diese als Flußmittel dienenden Substauzen (Zuschläge) bedingen, daß das durch Kohks oder Holzkohle reducirte Eisen zusammenfließt und vereinigen sich mit der Gangart zu einer leichtflüssigen Schlacke, welche so die in den Erzen enthaltenen fremden Bestandtheile entfernt, das Zusammenfließen der verschiedenen Metalltheilchen des Eisens befördert und das bereits gebildete Roheisen vor der oxydirenden Wirkung der Gebläseluft schützt. Uebrigens siehe über „**Schlacke**" das früher Gesagte bei den „Operationen", welche für die „Gewinnung der Metalle im Allgemeinen" angeführt worden sind.)

Es möchte so scheinen, daß, wenn wir berücksichtigen, es mit einer Sauerstoffverbindung, in den gerösteten Erzen zu thun zu haben, und diese

Sauerstoffverbindung mit Kohle einer Schmelzung unterworfen wird, als ob die Kohle schon ausreiche, ein metallisches Eisen zu erzielen und das ist auch in der That der Fall, denn die Kohle vereinigt sich mit dem Sauerstoff des Eisenoxyds und bildet mit demselben Kohlenoxydgas, während das Eisen im metallischen Zustande frei wird, aber Kohle und Eisenoxyd zusammengeschmolzen liefern nur ein Eisen in fein zertheilter Gestalt als schwammige Metallmasse; daher ist der Einfluß der Schlacke aus obigen Gründen durchaus nothwendig und ebenso erforderlich da sie bei derselben Temperatur schmilzt, bei welcher das Eisen flüssig wird. Es müssen daher jene Flußmittel, je nach der Natur der Erze, d. h., je nach dem Gehalt der in den Erzen die Eisenoxyde begleitenden Gangart, in größerem oder geringerem Grade zugesetzt werden; das Gemenge der gattirten Erze mit den Zuschlägen und Flüssen oder vielmehr schlackenbildenden Substanzen liefert dann die Beschickung durch die Schmelzung für den Hochofenproceß, welche nicht über 50% Eisen enthalten soll.

Ein solcher Hochofen ist unter den „Oefen" erwähnt worden und gehört, wie aus dem dort Gesagten sich ergiebt (s. Fig. 61 Bd. I.) zu den Schachtöfen. Er besteht im Wesentlichen aus dem Schacht, der Rast, dem Gestell und dem Heerd, welcher letztere zum Ansammeln der geschmolzenen Eisenmasse dient, während in dem Gestell, ein viereckiger oder runder Raum, die Verbrennung vor sich geht; die Rast ist hingegen der Raum, in welchem die Beschickung allmälig nach unten zusammenrückt und so zur eigentlichen Schmelzung vorbereitet wird. Der nach oben schwach konisch zulaufende Schacht endet mit der Gicht und der Theil, womit er zusammenstößt, wird Kohlensack genannt. (Sie das Weitere bei „Oefen.")

In dem Gestell befinden sich einander gegenüberliegend 2 Oeffnungen mit eingesetzten halbcylindrischen Röhren, den Formen, in welche die Mundstücke, die Düsen, der Windleitungsröhren, welche den Hohofen mit Luft versehen, eintreten, wovon Fig. 61 B, die einen wagerechten Durchschnitt des Ofens liefert, eine deutlichere Ansicht giebt. Soll nun ein solcher Ofen, dessen Höhe gewöhnlich zwischen 20 und 40 Fuß wechselt, in Gang gebracht werden, so wird die Beschickung, d. h. sowohl das Gemenge des Eisenerzes, als die abwechselnden Kohlenschichten durch eine schiefe Ebene, die sogenannte Gichtbrücke, welche von einem nahen Abhange zur Gicht führt, gefüllt. Zunächst wird der Ofen angeheizt, indem man auf dessen Boden Holz anzündet und darauf das Brennmaterial, in Deutschland Holzkohlen, seltner Torf oder Torfkohle, in England Kohks oder Steinkohle, hineinbringt, bis endlich der ganze Schacht mit glühenden Kohlen angefüllt ist. Gleichzeitig werden die Gebläse in Thätigkeit gesetzt und nun das Brennmaterial und die beschickten Erze schichtweise eingetragen. Die Kohlen und das beschickte Erz (die Möl-

lerung) werden entweder nach Gemäß, oder was vorzuziehen ist, nach Gewicht abgegeben; und für diesen Zweck wird das Erz auf der Gicht erst gemengt, wobei darauf zu achten ist, daß die Kohle und das beschickte Erz in möglichst größeren Stücken bestehen, welche weder zu klein noch zu groß sein dürfen, denn die Größe ist von Einfluß auf den guten Gang des Ofens. Bei 30—40 Fuß hohen und bis 8 Fuß im Kohlensack weiten Schachten, verwendet man Gichten von 29—30 Cubikfuß Kohlen, bei 40 Fuß hohen und im Kohlensacke, 11—12 Fuß weiten, 20—30 Cubikfuß Kohks. Die Anzahl der Gichten oder Füllungen, welche in 24 Stunden niedergebrannt werden kann, hängt von der Menge des Windes und dessen Temperatur, sowie von der Trocke der Kohle, von der Beschaffenheit der Erze 2c. ab.

In dem Maßstabe, als die Kohlen jetzt verbrennen, Eisen und Zuschlag schmelzen, sinken die Schichten allmälig nieder. Die Kieselerde schmilzt mit den vorhandenen Erden und Oxyden zu Schlacken zusammen, die durch einen Gehalt von Eisenoxyd gewöhnlich gefärbt erscheinen, während das früher reducirte halbflüssige Eisen sich mit dem Kohlenstoff zu leichtflüssigem Roheisen oder Gußeisen vereinigen. Dieses geschmolzene Eisen sammelt sich auf dem Boden des Gestells, und wenn die Schlacke, welche sich auf dem geschmolzenen Eisen befindet, die Höhe des Wallsteins erreicht, so beginnt sie, wenn sie gehörig flüssig ist, von selbst über den Wallstein und die Schlackentrift abzufließen; sind die Schlacken aber steif und zähe, so werden sie von Zeit zu Zeit abgezogen, jedenfalls ist aber das Selbstabfließen vorzuziehen. Das geschmolzene Eisen, welches fast die Höhe des Wallsteins erreicht hat, wird durch das Stichloch oder die Abstichöffnung, nachdem deren Verstopfung eingestoßen ist, über Rinnen alle zwölf Stunden abgestochen und durch einen schon vor dem Ofen gemachten Ablaßgraben nach den Formen geleitet. Mitunter pflegt man auch wohl gar nicht abzustechen, sondern aus dem (durch die Verlängerung des unteren Theils des Gestells nach der Vorderseite hin gebildeten) Vorheerde das Roheisen mit eisernen inwendig mit Lehm überzogenen Gießkellen auszuschöpfen und nach den Formen zu tragen. Zu bemerken ist, daß während des Abstechens die Gebläse in Ruhe gesetzt werden und daß das Schmelzen (der Campagne) gewöhnlich so lange dauert, als der Ofen aushäl.

Beim Formen erhält das Roheisen die Gestalt von Mulden, Flossen genannt, oder Barren, die den Namen „Gänze" führen oder endlich von Platten (Blatteln). Um Gänze darzustellen, läßt man das Roheisen in lange, in den Heerdsand geformte Flossen fließen, streut zu 6—8′ Länge auf das eben erstarrte, noch weiß glühende Eisen, kalten Sand auf, wodurch es an den Stellen schnell erkaltet und spröde wird, so daß es, wenn man mit

einem schweren Hammer darauf schlägt, zerspringt. In Platten wird durch das sogenannte Blattelheben das Roheisen nur selten geformt. Es wird dieses ausgeführt, indem das Roheisen zugleich mit der Schlacke in einen so vertieften Heerd abgelassen wird, in welchem man es mit Wasser besprengt, wodurch die Schlacke erstarrt, welche abgeworfen wird, während das Eisen abgetheilt (in Blatteln gerissen) wird.

Anmerkung. Beim Abbrechen eines mehrere Jahre gebrauchten Hohofens, welcher überhaupt so lange gebraucht werden kann, als sich noch mit Vortheil graues Roheisen erzielen läßt, findet sich am Bodenstein eine zusammengesinterte, halbgefrischte Masse, die Eisensau, in welche nicht selten kupferrothe Würfel, von Cyantitan + Stickstofftitan führt, die von dem Erze beigemengten, Titaneisen herrühren.

Die Dauer einer Hohofencampagne ist unbestimmt und kann, wie erwähnt, im günstigsten Falle mehre Jahren fortgesetzt werden. Zu erwähnen ist, daß verschiedene Umstände auf den Hochofenbetrieb von beträchtlicher Bedeutung sind, so z. B. die Höhe des Schachtes da man in höheren Oefen einige Procente des Productes mehr erzielen kann; die Größe der Kohlen, die Dichtigkeit des Windes, die Menge des Windes, die Weite des Schachtes, welche sich nach der Schmelzbarkeit der Erze und der Beschaffenheit der Kohle richten, ferner die Neigung der Rast 2c.

Ein Hohofen mit Kohks betrieben, soll 40 — 50 Fuß, für schwere Holzkohlen nicht unter 30 Fuß hoch sein. Was die Menge des Windes anbetrifft, so sind für 30 Fuß hohe Oefen 800 Cubikfuß Wind in der Minute, für 45 — 100 Fuß Höhe 1200 Cubikfuß; mit Kohks betriebene müssen jedoch etwa gegen 2000 Cubikfuß haben.

Die Form in Verbindung mit dem Ansehen der Schlacke geben dem Hüttenmann das sicherste Kennzeichen über den Gang des Ofens. So lange die Form einen so hellen Schein hat, daß man anfänglich im Gestell nichts erkennen kann, ist der Gang gar; je dunkelrother, desto mehr ist der Erzsatz vorherrschend; die Farbe wechselt je nach den verschiedenen Erzen, und ist allein nicht entscheidend; die Farbe ist um so heller, je reiner das Eisen ausgebracht wird. Bei Kohksöfen haben die Schlacken selten die Durchsichtigkeit wie in den Oefen, in welchen Holzkohlen angewendet werden.

Enthalten die Schlacken eingeschlossene Eisenkörner, so müssen sie auf einem Schlackenpochwerke naß gepocht werden, und das sogenannte Eisen heißt Wascheisen.

Die blauen, bald grünen, mitunter auch braungefärbten Hochofenschlacken sind, je nach den verschiedenen Erzen und Kohlen verschieden und enthalten Kieselerde, Thonerde, Kalk, Talkerde, Eisen-Manganoxydul, Schwefelcalcium 2c. in verschiedenen Verhältnissen, sie sind theils so gemischt, daß sie $^2/_3$ kieselsaure Salze darstellen, theils auch nur $^1/_2$ und $^1/_3$ kieselsaure Verbindungen, mitunter läßt sich aber auch kein bestimmtes Mischungsverhältniß zwischen dem Sauerstoff, der Kieselsäure und den Basen nachweisen. Garschlacken, welche sehr wenig oder gar kein Eisenoxydul enthalten, bilden eine schaumige poröse Masse. Wie sehr die Zusammensetzung der Hohofenschlacken verschieden sein kann, mögen die folgenden Analysen beweisen.

	No. I.	No. II.	No. III.	No. IV.	No. V.	No. VI.
Kieselsäure . . .	50,0	70,12	65,0	36,6	44,65	44,00
Kalkerde . . .	26,4	19,71	12,3	35,8	20,97	20,96
Talkerde . . .	2,0	0,70	2,5	4,8	6,98	7,05
Thonerde . . .	18,6	6,25	8,0	18,4	17,00	16,69
Eisenoxydul . .	2,4	1,45	5,0	2,0	6,40	6,62
Manganoxydul .	0,0	1,40	4,5	0,0	2,54	3,09
Schwefel . . .	"	"	"	"	0,74	1,16
Kali und Natron .	"	"	Kali 2,0	"	0,72	0,43

Nro. I. Durchscheinend hell-olivengrün, glasig, von Thoneisenstein mit Holzkohlen erhalten. — Sauerstoffverhältniß in der Kieselsäure und den Basen ungefähr wie 4 zu 3 (von Berthier analysirt). — Nr. II. bläulich-weiß glasig, von Raseneisenstein; mit mehr SiO_3 als zum Bisilicat erforderlich ist (von Karsten). Nr. III. glasartig, bouteillengrün, oder hell- bis dunkelgrün zur Töpferglasur benutzt. Der Sauerstoff der Kieselsäure ist das Dreifache des Sauerstoffs der Basen (nach H. Reinsch). Nr. IV. Glasig bläulich und schwärzlich-blau, durchscheinend aus Kohkshohöfen. Nr. V. Grünlich-graue krystallisirte, dem quadratischen Systeme angehörende Schlacke von 2,602 spec. Gew., vom Holzkohlenhohofen bei Gittelde am Harz (zur Teichhütte) welcher kalkige und kieselige Braun- und Spatheisensteine, so wie auch Raseneisenstein verschmelzt und weißes Roheisen liefert. Das Sauerstoffverhältniß der Kieselsäure ist bei Annahme der Thonerde als Basis gleich 3 : 2 : 6. Werden aber Kieselerde und Thonerde als isomorph angenommen, so verhält sich der Sauerstoff der Basen zu dem der Säure von 3 : 8 : 1. Im ersten Falle ist die Schlacke als ein Drittel- + Zweidrittelsilicat; im andern Falle als eine Verbindung von Trisilikat mit Bisilikat zu betrachten (nach Th. Gerding). Nr. VI. Eine bräunliche, poröse Schlacke, undeutlich krystallisirt von 2,484 spec. Gew., aus ebendemselben Hohofen, bei der dasselbe Verhältniß obwaltet, wie bei Nr. V., ebenfalls vom Verfasser analysirt.

Beleuchten wir den Proceß, der im Innern des Hohofens vor sich geht, so ist der obere Theil des Hohofens über A, als ein Röstofen, der mittlere als ein Reductionsraum und der unterste als ein Schmelzofen zu betrachten, denen man noch die Verbrennungszone und die Kohlungszone als kleinere Abtheilung hinzufügen könnte. Die Kohlungszone befindet sich auf der Rost- und die Verbrennungszone da, wo die Luft aus den Düsen in den Ofen einströmt Im obersten Theile des Schachts, also in dem Röstofen, auch Vorwärmezone enannt, (siehe Fig. 2), wird die Beschickung vorgewärmt und völlig ausgetrocknet und das Erz gelangt daselbst zu schwachem Glühen. In dem größten Raum, im Reductionsraume oder der Reductionszone (s. Fig. 2) und namentlich im untern Theile des Schachtes, in der Gegend des Kohlensacks wird das Eisen zuerst zu Eisenoxydul-Oxyd und endlich zu metallischem Eisen reducirt, indem reducirende Gase, wie Kohlenoxydgas, Kohlenwasser-

stoff, Cyanwasserstoff, welche sich während der Verbrennung bilden, diese Reduction bewirken. Die durch die Düsen in den Hohofen eintretende Luft giebt mit den brennenden Kohlen Kohlensäure, welche jedoch, indem sie durch höher liegende Schichten der Kohlen strömt, zu Kohlenoxydgas reducirt wird. Die Bildung der Kohlensäure geschieht also in dem Theile, welcher als Verbrennungszone bezeichnet ist; jedoch bilden sich, außer der Kohlensäure, noch andere Gase. Denn die Verbrennung des in dem Brennmateriale enthaltenen Wasserstoffs bewirkt auch die Bildung von Wasser, welches nebst dem durch die Gebläseluft eingeführten Wasserdampfe*) durch die größere Hitze des mittleren Theils in seine Bestandtheile, in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt wird. Der Sauerstoff bildet mit der Kohle Kohlenoxydgas, während der Wasserstoff mit der Kohle Kohlenwasserstoff bildet. Außerdem aber bildet sich auch durch den Stickstoff der eingeblasenen atmosphärischen Luft, so wie auch, wenn Steinkohlen als Brennmaterial angewandt wurden, durch den in diesen enthaltenen Stickstoff mit der Kohle Cyan (Cyanwasserstoffsäure und Cyanmetalle) und mit Wasserstoff Ammoniak. Die Gase treffen die erhitzten Erze und bewirken die Reduktion der Metalloxyde, während die Gase durch die Gicht entweichen und daher den Namen Gichtgase erhalten haben, welche, wie weiter unten bemerkt werden wird, anderweitig verwendet werden können.

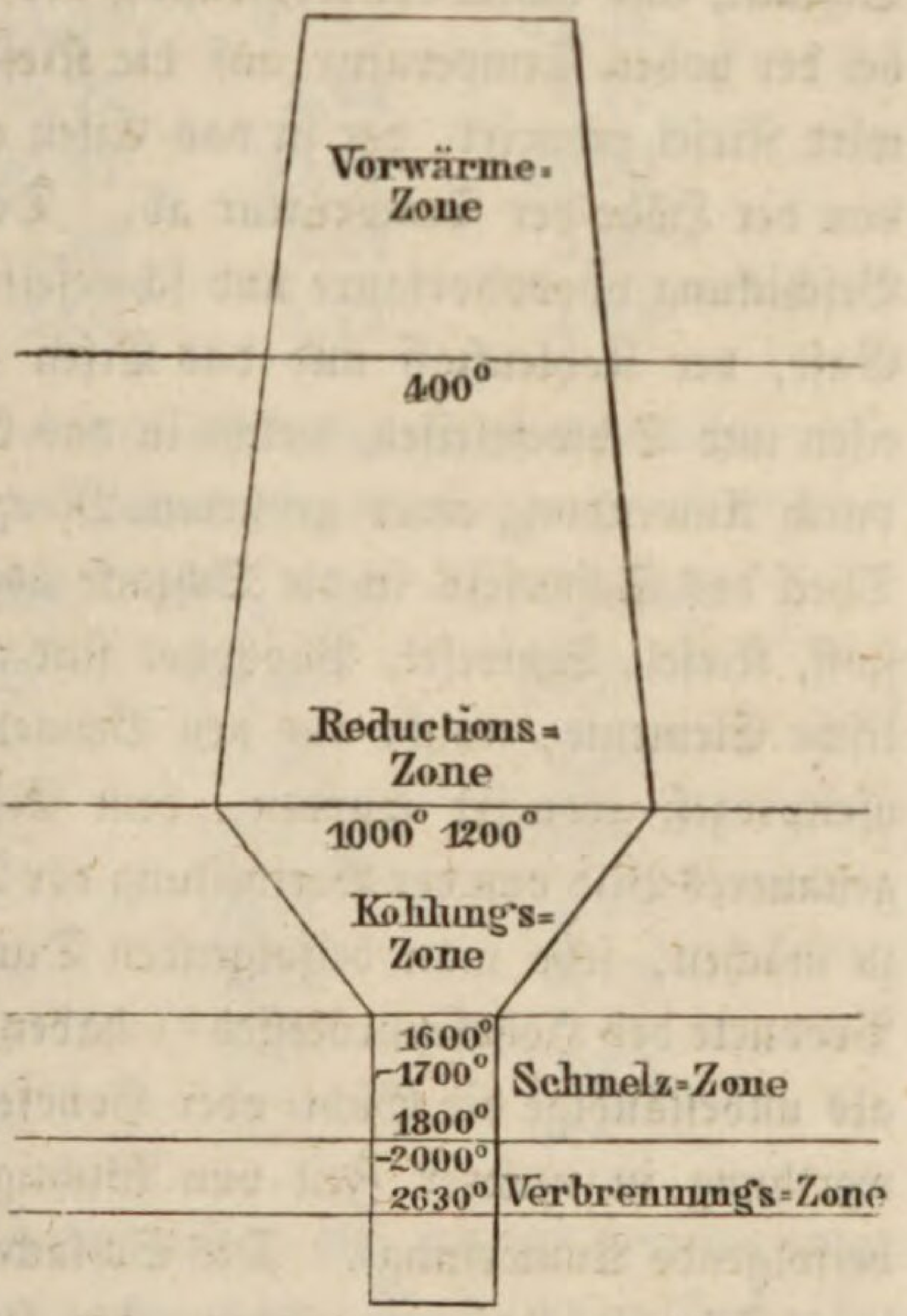


Fig. 2.

An einer Stelle der Reductionszone befindet sich alles Eisen im Zustande von hämmerbarem Eisen. Noch tiefer im Ofen, in der Rast findet die Kohlung des Eisens Statt, wodurch sich das Eisen zuerst in kohlenstoffhaltiges, stahlartiges Eisen verwandelt, und diesen Raum nennt man die Kohlungszone, aus welcher es dann immer tiefer gelangt, schmilzt und durch die Schlacke vereinigt wird. Es findet in diesem Raume, welcher die Schmelzzone genannt wird, Gelegenheit, mit der weißglühenden Kohle und den weiß-

*) Anmerkung. Diesen Wasserdampf pflegt man neuerdings durch vorheriges Leiten der Gebläseluft übeengliche Schwefelsäure zu entfernen.

glühenden, reducirenden Gasen in Berührung zu kommen, um sich mit dem Kohlenstoff vollends zu Gußeisen zu sättigen.

In der Schmelzzone erfolgt dann auch gleichzeitig das Schmelzen der Schlacke, und indem der Kohlenstoff des gekohlten Eisens und das Eisen selbst bei der hohen Temperatur auf die Kieselsäure der flüssigen Schlacke wirken, wird Kiesel reducirt, der in das Eisen eingeht. Die Menge desselben hängt von der Höhe der Temperatur ab. Desgleichen werden auch, im Fall die Beschickung phosphorsaure und schwefelsaure Salze enthält, die reducirenden Gase, der Kohlenstoff und das Eisen selbst, die Bildung von Phosphoreisen und Schwefeleisen, welche in das Eisen eingehen, veranlassen, wiewohl durch Anwendung einer größeren Menge Kalk als Zuschlag wenigstens ein Theil des Schwefels in die Schlacke übergeführt wird. Außer dem Kohlenstoff, Kiesel, Schwefel, Phosphor sind aber auch natürlich verschiedene metallische Elemente, welche aus den Beimengungen der Eisenerze durch den Hohofenprozeß reducirt wurden, dem Eisen beigemengt. Um sich jedoch ein genaueres Bild von der Vertheilung der Temperatur und der Grenze der Zonen zu machen, sehe man beifolgenden Durchschnitt (Figur 2). Als beständige Producte des Hohofenprocesses*) haben wir also Roheisen und die Schlacken, als unbeständige die Gicht- oder Hohofengase, deren Verwendung oder Verwerthung in neuerer Zeit von Wichtigkeit geworden ist, (man sehe darüber beifolgende Anmerkung). Die Schlacke ist früher besprochen worden.

Für die Zusammensetzung der Hohofengase mögen folgende Analysen als Beispiel dienen:

---

*) Anmerkung. Bei dem Hohofenprozeß sich bildende Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure vereinigt sich mit den in dem Brennmaterial und den Schlacken enthaltenen Alkalien und Erden zu Cyanmetallen und wirkt so sehr wesentlich bei der Reduction mit. Wie bedeutend die Erzeugung solcher Cyanmetalle in den mit Steinkohlen betriebenen Oefen sein mag, geht aus einer Untersuchung hervor, welche nachweis't, daß bei englischer Roheisenbereitung in einem Hohofen täglich gegen 225 Pfd. Cyankalium erzeugt werden können. Ammoniak wird ebenfalls in einer so beträchtlichen Menge erzeugt, daß man die Ueberzeugung gewonnen hat, daß die Verwerthung des Ammoniaks auf die einfachste Weise ausgeführt werden könne, indem man die Gase vor ihrer Verwendung als Brennmaterial durch einen mit Salzsäure versehenen Verdichtungsraum leitet. Wird dann die durch Verdichtung des Ammoniaks erhaltene Salmiaklösung in die Pfanne eines geeigneten Flammenofens geleitet, in welchem man einen Theil des Gasstromes über der Flüssigkeit verbrennt, so läßt sich der Abdampfungsprozeß der Gestalt reguliren, daß man den Salmiak in einer fortwährend abfließenden concentrirten Lösung als Nebenproduct erhält.

von einem Holzkohlenofen

	Höhe über der Form.		
	$5^3/_4$ Fuß	$13^1/_4$ Fuß	$17^3/_4$ Fuß.
Stickstoff	64,58	62,47	62,34
Kohlensäure . .	5,97	3,44	8,77
Kohlenoxyd . .	26,51	30,08	24,20
Kohlenwasserstoff .	1,83	2,24	3,36
Wasseruoff . .	1,06	1,77	1.33

von einem Steinkohlenofen in England.

	Höhe über der Form		
	$2^3/_4$ Fuß.	$19^3/_4$ Fuß.	$31^3/_4$ Fuß.
Stickstoff	58,05	55,49	55,35
Kohlensäure	—	12,43	7,55
Kohlenoxyd	37,43	18,77	25,97
Kohlenwasserstoff	—	4,31	3,75
Wasserstoff	3,18	7,62	6,73
Oelbildendes Gas	—	1,38	0,43
Cyan	1,34	—	—

Das Hauptproduct des Hohofenprozesses, für welches derselbe eingeleitet wird, das schmelzbare, aber nicht schmiedbare Roh- oder Gußeisen besteht, wie aus dem Gesagten hervorgeht, aus Eisen, Kohlenstoff, Kiesel, Schwefel, Phosphor, Alumnium und oftmals auch etwas Kupfer, Titan &c. so daß dasselbe je nach der Beschaffenheit der verschmolzenen Eisenerze als ein mehr oder minder reines Gemenge von Eisen mit andern reducirten Elementen betrachtet werden kann. Es ist daher in seinen Eigenschaften durchaus nicht überall gleich, indem die in dem Hohofen herrschende Temperatur, Streng- oder Leichtflüssigkeit der Erze, Gegenwart von Verunreinigung, die Beschaffenheit des Roheisens mannichfach abändern. Man unterscheidet im Wesentlichen zwei Hauptsorten, nämlich weißes und graues Roheisen, von denen in der Technik wiederum mehrere Arten unterschieden werden. Die Unterschiede werden namentlich durch die verschiedene Art und Weise, wie der Kohlenstoff im Roheisen vorkommt, bedingt, dessen Inhalt selten 5,5% erreicht und höchstens auf 2,5—3% beträgt, indem er theils chemisch gebunden, theils in Gestalt von Graphitblättchen eingemengt ist. In dem weißen Roheisen ist der darin enthaltene Kohlenstoff sämmtlich oder größten Theils gebunden, während im grauen Roheisen ein großer Theil des Kohlenstoffs

*) Anmerkung. Höhe des ersten Ofens von der Form bis zur Gicht $20^3/_4$ Fuß; des letztern $36^3/_5$ Fuß.

mechanisch beigemengt ist. Wie die Erfahrung und Untersuchung gelehrt hat, ist die Menge des Kohlenstoffs nicht von Einfluß auf die Farbe, denn es giebt graue Roheisensorten, welche, hinsichtlich ihres Gehalts an Kohlenstoff, weißem Roheisen gleichstehen. Früher glaubte man hingegen, daß die dunkelste Sorte auch die größte Menge Kohlenstoff, die hellste die geringere Quantität dieses Elements enthalte. Das weiße Roheisen ist sehr hart und spröde, zinn- bis silberweiß, stark glänzend, von strahlig blättrigem bis dichtem feinkörnigem Gefüge und einem spec. Gew., welches 7,5 — 7,7 entspricht. Es schmilzt leicht, namentlich das sehr kohlenstoffreiche, wird vor dem Schmelzen teigig und erstarrt äußerst schnell. Es bildet sich nach den bisher gemachten Erfahrungen bei leicht flüssigen, oder durch ein Mißverhältniß des Zuschlages, leicht flüssig gemachten Erzen, bei leichten Kohlen und starkem Gebläse, bei übrigens gutem Gange, so wie auch bei zu großem Verhältniß des Erzes gegen die Kohle, unter zu starker Wirkung des Gebläses, wodurch ein weißes körniges Roheisen (grelles Eisen) erzielt wird. Die kohlenstoffreichste (5% Kohlenstoff) Sorte läßt silberweiße großblättrig krystallinische Bruchflächen erkennen und wird Spiegeleisen oder Spiegelfloß genannt. Es ist ein Eisen, welches durch Hohofenprozeß mit Kohlenstoff vollkommen gesättigt worden ist, ohne beträchtliche fremde Beimengungen, wie z. B. Kiesel, Phosphor, Schwefel aufgenommen zu haben, da diese auch eine geringere Aufnahme im Kohlenstoff, oder auch eine Ausscheidung von Graphit bewirken. Es wird bei garem Gange des Ofens aus leicht flüssigen, von Schwefel, Phosphor und innig eingemengter Kieselsäure oder kieselsauren Verbindungen sehr freien Erzen gewonnen. Vorzugsweise liefert es der Spatheisenstein, dessen poröse Beschaffenheit nach dem Rösten die möglichst vollständige Kohlung des Eisens in der Kohlungszone bewirkt. Als Hauptbedingungen für die Bildung des Spiegeleisens aus den geeigneten Erzen können großes Volum der Kohlungszone, kleines Volum der Schmelzzone Anwendung von Holzkohle als Brennmaterial, leichtflüssige, nicht kieselsauerreiche Schlacke aufgeführt werden.

Außerdem hat das Spiegeleisen die Eigenschaft des weißen Roheisens im höchsten Grade und es wird, wegen seiner Anwendung, zur Stahlfabrikation wohl Rohstahleisen oder Rohstahlfloß genannt.

Mitunter erscheint das Gefüge des Roheisens strahlig, faserig und geht die Farbe desselben in's Bläulich-graue über, so heißt diese Spiegelart blumiges Floß. Verschwindet die bläuliche Farbe noch mehr und beginnen die Bruchflecken zackig zu werden, so erhält man ein Eisen, welches zwischen dem weißen und grauen Roheisen in der Mitte steht (luckiges Floß). Das graue Roheisen ist weich, schwarzgrau bis lichtgrau, fein- und grobkörnig. Es läßt sich leicht feilen, meißeln, bohren und abdrehen. Es schmilzt

weniger leicht, als das weiße Roheisen, erstarrt nicht so schnell als dieses, aber mit regelmäßiger Oberfläche, zieht sich hierauf gleichförmig zusammen und eignet sich deshalb zum Guß. Sein spec. Gew. ist wegen der großen Porösität geringer, als das des Roheisens und beträgt zwischen 6,6—7,4 im Mittel = 7,0. Die Menge des chemisch gebundenen Kohlenstoffs beträgt nur 0,5 — 2%; dagegen enthält es viel beigemengten Kohlenstoff, etwa 1,3—3,7. Es ist im Allgemeinen reicher an Kiesel und andern Verunreinigungen, als das weiße. Es bildet sich bei einem sehr hitzigen Gange des Ofens, wobei der Wind aus der Gicht bläst die Schlacke nicht flüssig, aber auch nicht zu steif und die Hitze im Gestell möglichst groß ist. Nur durch den Gargang und je nach dem höheren und geringeren Grade desselben und nach dem Verhältniß des Brennmaterials zum Erze werden verschiedene Arten von grauem Roheisen erzielt. Im Allgemeinen unterscheidet man graues gares Roheisen von leicht flüssiger Beschickung und auch von strengflüssiger Beschickung entstanden, sowie schwarzes übergares Roheisen, welches erzeugt wird, wenn das Eisen im Ofen bei sehr hoher Temperatur, z. B. bei hitzigem Gange und heißem Winde ganz mit Kohlenstoff und Kiesel gesättigt ist, indem sich beim Erkalten Graphit in so bedeutender Menge ausscheidet, daß das Product schwarzgrau erscheint.

Es läßt sich nun leicht denken, daß auch Uebergänge des schwarzen und grauen Roheisens stattfinden und weißes und graues gemengt vorkommen; ist dieses der Fall, so nennt man ein solches Erzeugniß halbirtes Roheisen. Ist dann das graue Roheisen überwiegend, so wird das Eisen schwarz halbirt, ist das weiße vorherrschend, so wird es stark halbirt genannt. Finden sich hingegen das weiße und graue Roheisen in völlig getrennten Schichten vor, so pflegt man dann demselben die Bezeichnung „spangliches oder streifiges" beizulegen.

Hinsichtlich des Verhaltens gegen Säuren mag bemerkt werden, daß das weiße Roheisen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure behandelt seinen gebundenen Kohlenstoff als Kohlenwasserstoff entweichen läßt, während bei grauem Roheisen unter derselben Behandlung der Graphit oder mechanisch eingemengte Kohlenstoff zurückbleibt, während der gebundene Kohlenstoff ebenfalls auch hier als Kohlenwasserstoff entweicht.

Um eine Anschauung von der Zusammensetzung des Roheisens, hinsichtlich der dasselbe begleitenden fremden Stoffe, zu geben, mögen folgende Beispiele von Analysen verschiedener Eisensorten dienen.

Weißes Roheisen.

	Nro. I.	Nro. II.	Nro. III.	Nro. IV.	Nro. V.	Nro. VI.*
Gebundener Kohlenstoff	2,91	5,8	5,14	4,92	2,78	5,41
Graphit	0 —	0	0	0	1,99	0
Schwefel	0,01	Spur	0,02	0,017	0	Spur
Phosphor	0,08	Spur	0,08	0	1,23	Spur
Kiesel	0	0,18	0,55	0	0,71	0,37
Mangan	1,79	4,00	4,49	0	0	4,24
Kupfer	—	0,17	—	—	—	0,18

NB. Das Zeichen — bedeutet, wie auch bei den folgenden Analysen, daß auf den Körper nicht untersucht wurde; 0 daß der Körper nicht gefunden wurde.

*) Anmerkung. Nro. I. weißes Roheisen, Nro. II. Spiegeleisen aus Spatheisenstein, Nro. III. Spiegeleisen aus 14 Thl. Spatheisenstein, 9 Thl. Brauneisenstein, auf der Hammerhütte (Sayn=Altenkirchen), Nro. IV. blumiges Floß aus Steiermark, Nro. V. halbirtes Roheisen, Nro. VI. Weißes Roheisen aus Spatheisenstein von der Lohhütte bei Müsen.

Mehrere Arten von weißem Roheisen vom Mägdesprung am Harze lieferten, hinsichtlich des gebundenen und eingesprengten Kohlenstoffs, folgende Resultate:

	Nro. I.	Nro. II.	Nro. III.	Nro. IV.	
Gebundener Kohlenstoff	3,100	2,908	2,518	1,514	Proc.
Eingemengter Kohlenstoff	0,720	0,550	0,500	4,040	

Nro. I. Vollkommnes Spiegeleisen, Nro. II. gares weißes Roheisen, Nro. III. grelles weißes Roheisen, Nro. IV. ordinaires weißes Roheisen.

Außer den hier angeführten begleitenden Elementen kommt jedoch auch eine ungewöhnliche Zusammensetzung von weißem Roheisen vor, und es mag als Beispiel angeführt werden, daß ein französisches Spiegeleisen von Alais, nach einer damit vorgenommenen Untersuchung, folgende beigemengten Bestandtheile ergab: 5,80 gebundenen Kohlenstoff, 0,65 Schwefel, 0 Phosphor, 1,86 Kiesel, 0,11 Aluminium, 4,05 Arsen, 0 Kupfer, 0 Mangan, 0,87% Stickstoff.

Graues Roheisen.

	Nro. I.	Nro. II.	Nro. III.	Nro. IV.	Nro. V.*)
Gebundener Kohlenstoff	0,48	1,03	1,44	0,58	0,93
Graphit	3,85	3,62	2,71	2,57	2,34
Schwefel	Spur	—	Spur	—	0,06
Phosphor	1,22	—	1,22	—	0,15
Kiesel	0,79	—	3,21	—	3,37
Mangan	Spur	—	Spur	—	0

*) Anmerkung. Nro. I. Graues Eisen von Lerbach bei Clausthal am Harz, bei Fichtenholzkohlen mit kaltem Winde erzielt. Nro. II. Graues Roheisen aus Brauneisen=

Anwendung.

Das Roheisen dient, je nach seiner Beschaffenheit, zum Guße, sowohl vom Hohofen ab, als nach vorausgegangenem Umschmelzen, oder zum Frischen, um daraus Stahl oder hämmerbares Eisen darzustellen, denn weder graues noch weißes Roheisen läßt sich schmieden oder schweißen, da es in der Glühhitze zwar weich und mürbe wird, so daß es mit einer Holzsäge leicht geschnitten werden kann, aber unter dem Hammer auseinander fliegt.

Die dünnflüssige Beschaffenheit des Roheisens macht dasselbe vorzüglich zu Gußwaaren geeignet, es füllt die Formen mit großer Schärfe und Reinheit aus, während weißes Roheisen mit stumpfen Ecken und hohler Oberfläche erstarrt und deshalb nie zum Gießen angewendet werden kann. Das graue Roheisen läßt sich wegen seiner Weichheit, wie schon erwähnt, sehr gut verarbeiten, d. h. hobeln, feilen, bohren ꝛc. und dient zu vielen kleinen Artikeln. Das weiße Roheisen widersteht hingegen wegen seiner Härte jeder mechanischen Verarbeitung, ist aber im Fall kein großer Schwefel- und Phosphorgehalt in demselben sich findet, das entsprechendste Material für die Stabeisengewinnung.

Eisenguß. — (Das Umschmelzen des Roheisens). Benutzt man das graue Roheisen zum Gießen verschiedener Gegenstände, so bezeichnet man es als Gußeisen, wozu sich jedoch nicht eine jede Sorte gleich gut eignet. Es kann zwar das Gießen des Eisens, so wie es aus dem Hohofen kommt, geschehen, aber man zieht es vor, die Flossen oder Gänze umzuschmelzen, und diese Operation wird für feinere Gußwaaren in Tiegeln (von Graphit oder feuerbeständigem Thon), bei größeren Mengen in Schachtöfen, welche Kupolöfen genannt werden, oder in Flammenöfen vorgenommen. Die Masse, welche in Tiegeln geschmolzen wird, beträgt von 5—8 Pfd. Am meisten findet jedoch ein Schachtofen (Kupolofen) Anwendung, wie ihn beifolgende Figur 3 versinnlicht. Ein solcher Ofen hat ungefähr eine Höhe von 8—12 Fuß und 1 1/2—2 Fuß Durchmesser und ist meistens aus übereinander gestellten und durch Schrauben verbundenen gußeisernen Cylindern zusammengesetzt, mit feuerfesten Steinen ausgefüttert und mit Oeffnungen versehen, welche zur Aufnahme der Düsen eines Gebläses dienen (siehe d u. o Fig. 3).

---

stein und Nro. III. gares graues Roheisen von der Königshütte am Harz, mit Buchenholzkohlen und 200° R. heißem Winde erzielt. Nro. IV. Graues Roheisen aus ockerigem, braunem Rotheisenstein mit Kohks erblasen. Nro. V. Graues Roheisen vom Mägdesprung am Harz, aus Rotheisenstein, Sphärosiderit und Brauneisenstein.

Das Brennmaterial (Holzkohlen oder Kohks) und das Roheisen werden schichtenweise durch die Gicht oder vielmehr in abwechselnden Gichten in den Schacht A eingetragen.

Das im unteren Theile des Ofens, im Heerde angesammelte flüssige Eisen wird durch eine über der Sohle des Heerdes angebrachte Oeffnung nach der Rinne b geführt, die natürlich während des Schmelzens verschlossen ist. Hat nun das geschmolzene Eisen die Oeffnung o erreicht, so wird sie mittelst Thon verschlossen und die zuerst in o befindliche Düse in die Oeffnung m gelegt. Das geschmolzene Eisen wird dann entweder in die Form unmittelbar geleitet oder in eiserne, mit Thon überstrichene Gießpfannen gelassen und nach der Form hingetragen. Auch bei diesen Oefen hat die Benutzung von heißer Gebläseluft bedeutende Ersparniß von Brennmaterial zur Folge gehabt. In den Kupolöfen einer Berliner Eisengießerei schmolz man z. B., bei kalter Luft, mit 30 Pfd. Kohks $1^1/_4$ Centner Roheisen, bei Anwendung von Luft von 180° C., aber 2 Centner. Außerdem kann das Umschmelzen auch in einem gewöhnlichen Flammenofen, welcher die Einrichtung hat, wie sie früher angegeben worden ist, und im Ganzen den später zu erwähnenden Puddlingsöfen ähnlich ist, vornehmen. Das Eisen wird mit dem auf Sand bedeckten Schmelzheerde geschmolzen und dann abgestochen. Der Schmelzheerd hat, seiner Länge nach, eine etwas geneigte Richtung, und an dessen tiefer liegender schmalen Seite befindet sich das Stichloch, zum Abstechen des geschmolzenen Eisens. Die Flamme, welche durch Steinkohlenfeuer auf dem Feuerheerde erzeugt wird, zieht über eine niedere Feuerbrücke hinweg und bestreicht den Schmelzheerd, um endlich, nachdem sie hier die Erzielung eines Metallbades bewirkt hat, aus dem Schornstein zu entweichen. Das geschmolzene Eisen wird dann, wie früher bei dem Hohofenprozeß angegeben worden ist, entweder direct in die Formen geleitet oder in Kellen in die Formen eingetragen. — In einem solchen Flammenofen lassen sich mehr als 50 Centner Roheisen umschmelzen; jedoch ist hierbei zu berücksichtigen, daß das Roheisen während des Umschmelzens in Flammenöfen mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommt und zu Gußwaaren untauglich wird. Hinsichtlich der zweckmäßigen Einrichtung eines für das Umschmelzen des Roheisens geeigneten Flammenofens (siehe die früher und später beschriebenen Flammenöfen) mag bemerkt

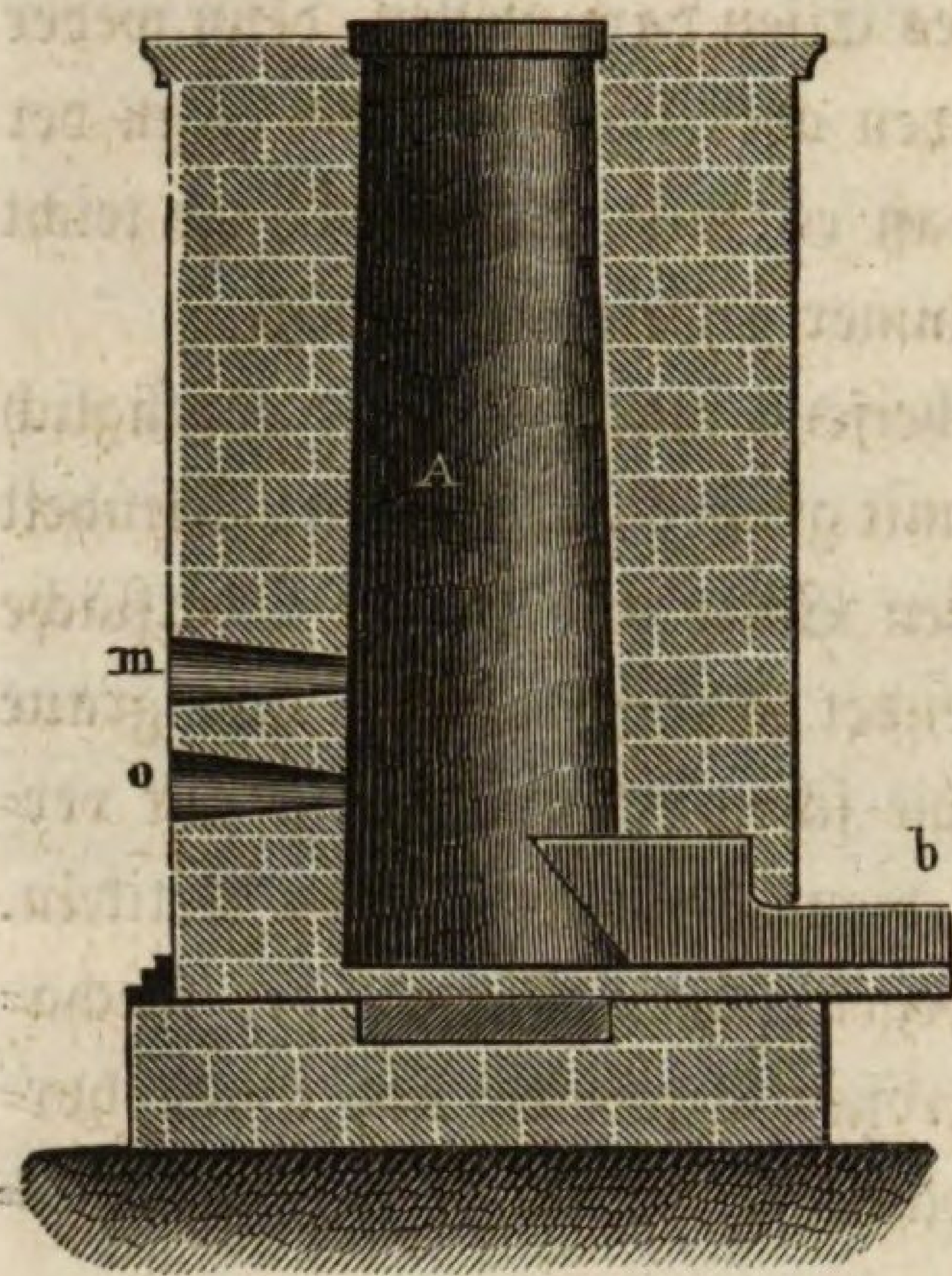


Fig. 3.

werden, daß, der Erfahrung gemäß, die Flammenöfen zum Rohschmelzen bei Steinkohlen den größten Effect hervorbringen, wenn sich die Fläche des Rostes zu der des Heerdes etwa wie 2 zu 7 und der dem Zutritt der Luft offene Raum, der Rost, zu dem Flächeninhalt der Fuchsöffnung im Ofen ungefähr wie 3 oder 4 : 1 verhält. Es ist dafür zu sorgen, daß keine atmosphärische Luft über dem Roste, sondern bloß durch den Rost und die Kohlen einströmen kann, weshalb Schürloch und Einsetzloch geschlossen werden. — Die Essen müssen gehörig hoch sein, 40 — 70 Fuß und etwa 16—20 Zoll ins Gevierte Weite haben, und endlich mit einer Klappe an der Mündung versehen sein, um den Ofen verschließen zu können. Was nun die Art und Weise des Formens anbetrifft, so ist die Herstellung der Gußformen mit großer Genauigkeit auszuführen. In den Eisengießereien wird am meisten der sogenannte Sandguß angewendet, welchen man zum Gießen von Maßstäben, Ofenplatten, Gittern &c. benutzt, wozu die Formen in so feinen Sand gemacht werden, daß die feinsten Gegenstände sich darin abdrucken lassen und scharfe Kanten gebildet werden. Der Sand, welcher so viel Thon enthält, daß er beim Befeuchten von Wasser ballt, wird vorher durch einen Zusatz von Kohlenstaub locker gemacht, damit die bei Berührung des heißen Eisens entstehenden Wasserdämpfe entweichen können. Will man Gegenstände verfertigen, die auf der einen Seite eben sind, so wendet man den Heerdguß an, für welchen Zweck man auf einen Theil der Hüttensohle gießt, der mit Formsand bedeckt ist.

Bei Masseguß in Formen von Sand und Lehm müssen diese vor dem Gießen gehörig getrocknet werden, um das Wasser auszutreiben, welches ein Aufkochen des Eisens hervorrufen und die Oberfläche blasig machen würde. Beim sogenannten Kastenguß, welcher namentlich für zusammengesetzte Gußwaaren z. B. für Töpfe angewendet wird, werden die Sandformen nicht getrocknet. Benutzt man Formen aus Lehm (Lehmguß), so muß der Lehm gesiebt, angefeuchtet, und um das Reißen beim Trocknen zu verhüten, mit Pferdedünger durchgeknetet sein.

Besonders bemerkenswerth ist der Schalenguß, welcher eine oberflächliche Umwandlung des grauen in weißes Roheisen bezweckt, um die Härte des letzteren mit der des ersteren zu vereinigen. Man führt ihn gewöhnlich in eisernen massiven Formen aus, welche das Roheisen rasch an seiner Oberfläche abkühlen und in weißes verwandeln, während der Kern bei seinem langsamen Erkalten unverändert bleibt. Das Anhaften des Eisens an der Form verhindert man durch Ueberziehen derselben mit einer dünnen Theer- oder Thonbreischicht. Dieser Guß wird jedoch nur zu Hartwalzen zum Ausstrecken des Blechs, die eine große Härte besitzen müssen, benutzt.

Besonders hervorzuheben ist, daß besonders der Lehmguß sehr ausge-

dehnte Anwendung findet, namentlich für große Gegenstände wie Glocken, Kessel ꝛc. Man pflegt dabei drei Haupttheile zu unterscheiden, nämlich den an Größe und Gestalt dem Innern des Gußstücks gleichkommenden **Kern**, das **Modell** und den **Mantel**. Auch für Kunstgegenstände, wie Statuen und Monumente, benutzt man den Lehmguß, und ist zu bemerken, daß die Lehmformen scharf getrocknet werden müssen. Bei Gegenständen, welche viele Erhabenheiten auf der Oberfläche haben, wird auf den gebrannten Kern die Form auf Wachsabgüsse aufgetragen, das Modell wird in Gyps abgegossen. Das Wachs wird in die Form gegossen und die Wachsabgüsse werden endlich auf den Kern aufgetragen und da zusammengesetzt. Diese Wachsform wird mit feingeschlämmtem Thon, dem etwas Graphit beigemengt ist, mehrere Male überpinselt und endlich mit einer stärkeren, mit Kuhhaaren vermischten Thonschicht überzogen. Nach dem Trocknen dieses Ueberzugs wird dann das Wachs durch Erwärmen herausgeschmolzen.

Im Allgemeinen mag noch angeführt werden, daß beim Eisenguß sich stets brennbare Gase (Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas), in Folge der Einwirkung des glühenden Eisens auf das Wasser der Formmasse und den Kohlenstaub derselben entwickeln. Diese Gase müssen auf mehreren Stellen einen Ausweg finden, damit kein Zersprengen vorkömmt. Sie werden daher mittelst eines brennenden Spans angezündet und verbrennen unter einer schwachen Verpuffung.

Nach vollendetem Guß werden die gefertigten Gegenstände auf mechanischem Wege weiter behandelt. Die Näthe werden abgehauen; der eingebrannte Sand wird von der Oberfläche abgelöst und oft müssen auch Gegenstände abgedreht, abgeschliffen, ausgebohrt werden, wozu die verschiedensten Geräthschaften nothwendig sind, wie z. B. Drehbänke, Schleifbänke, Meißel, Spitzhämmer ꝛc.

Um die Gußwaaren vor Rost zu schützen, wendet man bei feineren Waaren einen Lack an, welcher aus Leinölfirniß und Ruß besteht. Bei gröberen wählt man Steinkohlentheer und bei Oefen Reißblei.

Gußeiserne Kochgeschirre pflegt man auf der inneren Seite mit einer Glasur zu überziehen, d. h. mit Email zu versehen, wovon früher bei der Glasfabrikation und der Töpferei die Rede gewesen ist; wir haben gehört, daß solche Emailmassen aus verschiedenen Bestandtheilen zusammengesetzt sind. Die Geschirre werden zu dem Ende mit verdünnter Schwefelsäure abgebeizt, sodann in kaltem und nachher in warmem Wasser abgekühlt und in ähnlicher Weise, wie die Glasur auf Thon warm aufgetragen wird, mit **Email** überzogen. Es wird Kieselsteinpulver und Borax geschmolzen und sehr fein gemahlen, mit feinem eisenfreiem Thon und etwas Feldspath innig gemengt. Diese Masse wird mit Wasser zu einem Brei angerührt und

in dem betreffenden Kochgeschirr umhergeschwenkt. Ist dann dasselbe mit dieser Emailmasse, (wozu, wie schon beim Gyps erwähnt worden ist, auch 1 Thl. Flußspath mit $1^1/_3$ Thl. Gyps zusammengeschmolzen, benutzt werden kann) gehörig bedeckt, so wird auf dieselbe, so lange sie noch feucht ist, ein feines Glasurpulver gestreut, welches aus Feldspath, Soda, Borax und etwas Zinnoxyd besteht. Ist dies geschehen, so wird das Geschirr in einer Muffel bis zum Schmelzen erhitzt. — Ein Zusatz von Bleioxyd würde zwar eine leicht schmelzende Glasur geben, ist aber für solche Kochgeschirre verwerflich, da das Bleioxyd bei längerem Gebrauch der Gefäße den Speisen oder vielmehr dem Genuß derselben nachtheilig werden kann. Als Grundmasse sind auch 30 Thl. Quarzmehl, 30 Thl. fein gemahlener Feldspath, 50 Thl. Borax, nach dem Schmelzen mit $10^3/_4$ Thl. Thon, 6 Thl. Feldspath und $1^3/_4$ Thl. kohlensaurer Talkerde gemischt, empfohlen; als Deckmasse $37^1/_2$ Thl. Quarzmehl, $27^1/_2$ Thl. Borax, 30 Thl. Zinnoxyd, 15 Thl. kohlensaures Natron, 10 Thl. Salpeter und 5 kohlensaurer Talkerde als zweckmäßig gerühmt worden.

In Frankreich fabricirt man ein glasirtes Eisen, wozu die Glasurmasse durch das Zusammenschmelzen von 130 Flintglaspulver, $20^1/_2$ Thl. Soda und 12 Thl. Borsäure dargestellt wird.*)

In neuester Zeit hat man zu einer bleifreien Emailmasse folgende Mischung für Eisenwaaren empfohlen. 30—50 Thl. Kieselerde, 10—20 Thl. Feuerstein, 10—20 Thl. Porzellanerde, 8—16 Thl. Pfeifenthon, 6—10 Thl. Kreide, 5—15 Thl. Porzellanmehl, 20—40 Thl. Borsäure, 6—10 Thl. Salpeter, 2—6 Thl. Gyps; oder auch 30—50 Thl. Quarz, 20—30 Thl. Granit, 10—30 Thl. Borax, 6—10 Thl. Glas, 10—15 Thl. Talkerde, 5—20 Thl. Feldspath, 10—20 Thl. verwittertes kohlensaures Natron, 5—15 Thl. Kalk, 2—8 Thl. Schwerspath, 3—10 Thl. Flußspath. Jeder Bestandtheil wird für sich auf das Feinste gepulvert, dann werden alle innig vermengt und zum Email geschmolzen, welches dann wieder fein gemahlen, aufgetragen und eingebrannt wird. Das angegebene Verhältniß der einzelnen Bestandtheile des Emails ist ein wechselndes und richtet sich nach der verschiedenen Beschaffenheit der zu emaillirenden Metalle; das wahre Verhältniß muß daher erst versucht werden, ist aber innerhalb der angegebenen Mengen zu finden. Die Glasur muß dünn aufgetragen, das Geschirr möglichst langsam abgekühlt werden. Der Emailbedarf wird per Pfund

---

*) Anmerkung. Um in nicht glasirten, reinen, eisernen Kochgeschirren das Schwarzwerden der Speisen zu verhindern, soll man vor dem Gebrauch Kaffeebohnen in denselben brennen, in dem man dabei fortwährend umrührt, bis sie die bekannte braune Farbe erlangt haben.

zu 4—8 Loth angegeben, je nachdem das Eisenblech dünner oder dicker ist. Bei großen Geschirren, wie bei 40 Maß haltenden Casserols und Kesseln von etwa 2—5 Eimern ꝛc. sind per Pfund 2 Loth Email erforderlich.

Sollen die Kochgeschirre verzinnt werden, so müssen sie zuvor abgedreht und ausgeschliffen werden, damit sie eine ebene Fläche erhalten. Sie werden dann mit verdünnter Salzsäure gebeizt.

Auch soll auf eine einfache und billige Weise das Eisen emaillirt werden, wenn man die mit Sand und verdünnter Säure gescheuerten Gegenstände mit arabischem Gummi überzieht, einem Pulver, aus 130 Thl. Flintglas, 20 Thl. calcinirter Soda und 12 Thl. Borax bestehend, (zuvor geschmolzen und dann pulverisirt), bestreut; und dann in einen bis auf 80° R. geheizten Ofen bringt, welcher bis zur Rothglühhitze gefeuert wird, damit das Pulver schmilzt und einen glasartigen Ueberzug erzeugt.

Endlich haben wir noch anzuführen, daß man gewisse Mittel ersonnen hat, um die Gußwaaren, welche durch schnelles Erkalten an der Oberfläche sehr hart, spröde und dadurch einer Bearbeitung unfähig geworden sind, wieder weich zu machen. Dieses wird durch das sogenannte Tempern (Anlassen, Adouciren) erreicht, indem man das betreffende Gußstück mit Lehm überzieht und zwischen lockeren Kohlen ausglüht oder unter einer Decke von trocknem reinem Kiessand in gußeisernen Töpfen glüht, wodurch dann, wenn diese Operation längere Zeit fortgesetzt wird, die Gußwaare eine Erweichung erleidet. Soll dieselbe aber, gleich dem Stabeisen oder Stahl, eine gewisse Festigkeit erhalten, so muß die Einhüllung und länger anhaltende Hitze entkohlend wirken, wobei ein Pulver angewendet wird, welches aus Kohle, Knochenasche, Eisenhammerschlag und rothem Eisenoxyd besteht. Dieses Verfahren wird in verschiedenen Fabriken, wo Scheeren, Schnallen, Nägel und dergleichen verfertigt werden, ausgeführt, indem man derartige Gegenstände, welche früher geschmiedet wurden, aus einem garen, grauen und weißen Roheisen gießt, sie dann mit Eisenoxyd in eisernen Töpfen schichtet, mit der oben erwähnten Eisenmischung bedeckt und die Töpfe in einen Glühofen einer anhaltenderen Rothglühhitze unterwirft, wonach man langsam erkalten läßt. — Gleichmäßig und durch die ganze Masse hindurch entkohlten Eisenguß nennt man hämmerbaren, schmiedbaren Eisenguß.*)

Stabeisen oder Frischeisen. Um das Roheisen in ein weiches, dehnbares Eisen umzuwandeln, so daß es geschweißt oder geschmiedet werden

---

*) Anmerkung. Um dem Eisen ein goldähnliches Aussehen zu verleihen, ist empfohlen worden, 6 Loth Leinöl, 4 Loth Weinstein, 4 Loth hart gesottenes Eigelb, 1 Loth Aloe, 5 Gran Safran und 2 Gran Curcuma zusammen in einem irdenen Topf zu sieden und mit der so erhaltenen Flüssigkeit das Eisen anzustreichen.

kann, müssen die Verunreinigungen und der Kohlenstoff möglichst vollständig entfernt werden. Diese Reinigung bewirkt man durch ein oxydirendes Schmelzen. Wird Roheisen bei reichlichem Luftzutritt flüssig gemacht, so erleiden seine Beimengungen eine Oxydation, wodurch der Kohlenstoff in Kohlensäure, Schwefel in schweflige Säure, Kiesel in Kieselsäure, Phosphor in Phosphorsäure übergeführt wird, während gleichzeitig Eisenoxydul=Oxyd, welches sich mit der Kieselsäure in eine leicht schmelzbare Schlacke vereinigt, gebildet wird. Neben dem Sauerstoff der Luft pflegt man auch noch andere Oxydationsmittel anzuwenden, so z. B. eine an Eisenoxydul reiche Schlacke, die sogenannte Garschlacke*) und Hammerschlag (Eisenoxydul=Oxyd), welche beide die Entkohlung des Roheisens bewirken.

Das Frischen wird entweder auf Heerden vorgenommen und heißt dann die Heerdfrischung, (der deutsche Frischprozeß) oder in Flammenöfen, und in diesem Falle wird es dann der Puddlingsprozeß oder der englische Frischprozeß genannt.

Das Frischen in Heerden.

Die für diese Operation geeigneten Heerde sind mit Eisenplatten ausgekleidete Heerdgruben, in denen das Gußeisen in 3—4 Ellen langen, 1/2 Elle breiten und 2—3 Zoll dicken Platten eingeschmolzen wird. Figur 4 zeigt einen solchen Heerd, welchem die eingesetzten Düsen die nöthige Gebläseluft zuführen. Soll das Frischen beginnen, so wird der Feuerraum mit glühenden Holzkohlen ausgelegt, das Gebläse angelassen und das Roheisen in Gänzen auf den Heerd gebracht, welches in dem Maße in die Heerdvertiefung geschoben wird, als es an der vordern Seite abschmilzt. Die Einrichtung des Heerdes selbst ist sehr abweichend, aber die Abbildungen zeigen einen solchen, wie er im Wesentlichen der allgemeinen Einrichtung entspricht. Der

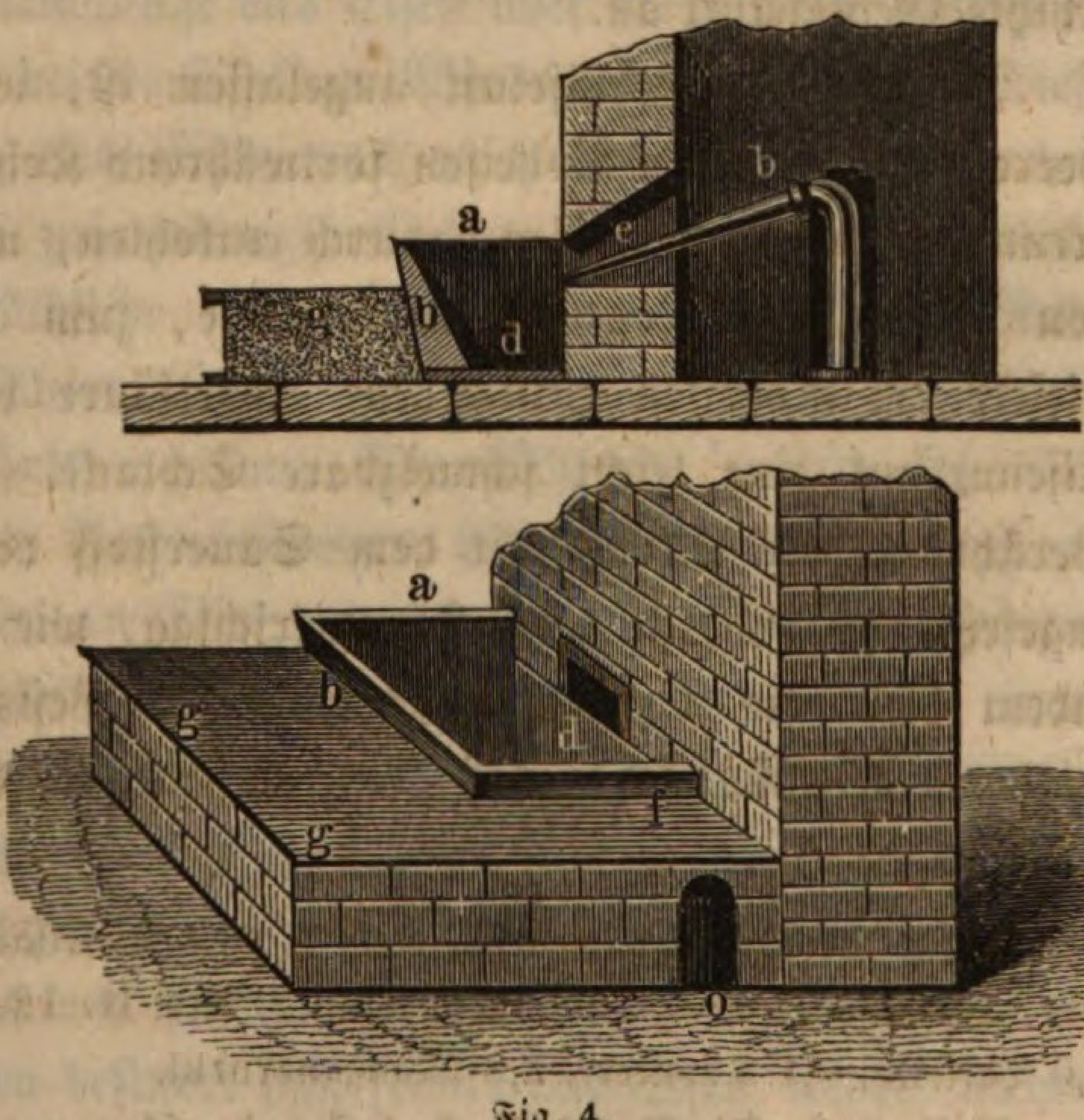


Fig. 4.

*) Anmerkung. Die Frisch= oder Garschlake nähert sich in ihrer Zusammensetzung dem sechstel=kieselsauren Eisenoxydul ($SiO_3 + 6\,FeO$), sie hat nach dem Erstarren eine eisengraue Farbe, ist wenig geflossen, schimmernd. Als Beispiel ihrer Zusammensetzung

Heerd ist viereckig, seine Wände sind, wie erwähnt, durch 4 Eisenplatten ausgekleidet und der Boden (Frischboden) ist häufig ebenfalls aus Gußeisen, zuweilen aber auch aus feuerfesten Ziegeln, Schlacken und dergleichen gebildet. Die Wände des Heerdes sind gewöhnlich theils in, theils aus demselben geneigt. Die Platten, aus denen sie gebildet werden, nennt man Zacken, und der, welcher der Form zunächst gelegen ist, in vorliegender Fig. 4, d, neigt sich in den Heerd, der gegenüberliegende b hingegen bildet mit dem Frischboden einen stumpfen Winkel. Ersteren pflegt man daher wohl Form-, letzteren Gichtzacken zu nennen. Der Zacken a ragt über das Mauerwerk der Bekleidung hinaus und heißt der Aschenzacken; der gegenüberstehende f, welcher gewöhnlich mit Abstichöffnungen für die abzulassende Schlacke versehen ist, wird der Ablaßzacken genannt; derselbe befindet sich auf der Arbeitsseite. Das Mauerwerk ist mit eisernen Platten g bezeichnet, und wenn ein eiserner Frischboden angewandt wird, so pflegt man wohl die Einrichtung zu treffen, daß zur Abkühlung desselben, damit das frische Eisen nicht anhaftet, wohl Wasser unter demselben hindurchfließen zu lassen; jedoch wird derselbe Zweck durch eine Decke von Kohlen erreicht. Mitunter hat man 2 Heerde unter einem Heerdmantel, der die Verbrennungsgase in eine Esse führt. Uebrigens findet man die Entfernungen, Neigungen, Höhe des Heerdes vielfältig abgeändert. — Gewöhnlich wendet man nur eine Form und selten erhitzte Gebläseluft an.

Sowie die Gebläseluft angelassen ist, wird diese aus dem in den Heerd eingeschobenen Roheisen fortwährend Kohlenstoff zu Kohlensäure verbrennen und das Roheisen dadurch entkohlen, und die zum Theil in Form von Sand dem Roheisen anhängende, zum Theil durch Oxydation des Kiesels im Roheisen entstandene Kieselsäure bildet mit dem entstandenen Eisenoxydul eine leicht schmelzbare Schlacke. Das Eisenoxydul ist durch Berührung des Eisens mit dem Sauerstoff der Luft entstanden, welchem zugesetzte Garschlacke und Hammerschlag, wie erwähnt, zur Hülfe kommt, indem diese die Oxydation der übrigen Bestandtheile des Roheisens bewirken. Die Rohschlacke*), eine neutrale kieselsaure Verbindung, schwimmt

---

mögen folgende Analysen dienen: Nro. I. 16,4 Kieselsäure, 79,0 Eisenoxydul, 3,0 Kalkerde, 1,2 Thonerde, 0,6 Manganoxydul. Nro. II. 12,1 Kieselsäure, 84,3 Eisenoxydul, 1,0 Talkerde, 0,1 Thonerde, 2,8 Manganoxydul.

*) Anmerk. Die Rohschlacke besitzt eine schwarzgraue, metallischglänzende Farbe und ist als ein Drittel-Silicat ($SiO_3 + 3\ FeO$) zu betrachten und besteht im Wesentlichen, der Berechnung nach, aus 68,84 Eisenoxydul und 31,16 Kieselsäure. Als Beispiele analysirter Schlacken mögen folgende dienen: Nro. I. 67,24 Eisenoxydul, 31,16 Kieselsäure, 0,65 Talkerde. Nro. II. 61,2 Eisenoxydul, 28,0 Kieselsäure, 2,4 Talkerde, 0,9 Kalk-

auf dem geschmolzenen Eisen und wird von Zeit zu Zeit durch das Schlackenloch abgelassen. In derselben ist das Eisenoxyd so fest an die Kieselsäure gebunden, daß der Sauerstoff derselben nicht auf den Kohlenstoff des Roheisens bei der Temperatur, bei welcher das Einschmelzen vorgenommen wird, wirkt; sie kann also nicht entkohlend wirken und hindert sogar den Entkohlungsprozeß, indem sie das Eisen überzieht und den Zutritt der Luft absperrt. Sie fließt sehr dünnflüssig ab und kann zu der nächsten Schmelzung, mit Eisenhammerschlag gemengt, benutzt werden, um die Entkohlung des Eisens zu bewirken, da sie durch einen solchen Zusatz von Eisenoxydul-Oxyd eisenreich und mithin basischer wird, denn nur basisches kieselsaures Eisenoxydul giebt Sauerstoff an den Kohlenstoff des Roheisens ab, wodurch dann die Schlacke wieder in eine neutrale Verbindung verwandelt wird, weshalb ein Zusatz von Garschlacke, welche basisch-kieselsaures Eisenoxydul enthält, wesentliche Dienste thut, und um so vortrefflicher wirkt, je basischer d. h. je reicher an Eisenoxydul dieselbe ist. Die Schlacke nimmt nun bei der Frischung auch alle anderen in dem Roheisen enthaltenen Stoffe auf, wie Analysen darüber belehrt haben. Ist das Einschmelzen des Eisens beendigt, und das Gebläse noch einige Zeit in Wirksamkeit gesetzt worden, so wird dasselbe abgestellt und der Rohgang wird als beendet angesehen, indem man die Operation des Rohaufbrechens beginnt. Nachdem die Schlacke abgelassen worden ist, befreit man nämlich das geschmolzene Eisen von den Kohlen, hebt mittelst einer Brechstange das Eisen über die Kohlen, bedeckt es mit Kohlen und schmelzt es bei verstärktem Winde wieder nieder. Diese Operation muß, wenn sich das Eisen nach noch einmaligem Aufbrechen noch nicht zu einem Klumpen zusammengeballt hat, wenn es noch röthlich-weiß aussieht, wenn noch röthliche oder bläuliche Funken, die auf Rohschlacke deuten, und nicht silberweiße Funken von Garschlacke aufsteigen, noch mehrere Male wiederholt werden. Die Schlacke, welche sich nun nach dem Rohaufbrechen und Niederschmelzen bildet, ist weniger reich an Kieselsäure und um so reicher an Eisenoxydul, je mehr sich das Eisen der Gare nähert, bis sie endlich zur Frisch- oder Garschlacke* d. h. zu einem basisch-kieselsauren Eisenoxydul wird, welches wegen ihrer basischen Eigenschaft, wie erwähnt, als herrlicher Zusatz beim Einschmelzen des Eisens dient, um die Gare desselben zu befördern, deren Einfluß, wie aus Obigem hervorgeht, durch einen Zusatz von Hammerschlag erhöht wird.

Nach dem Rohaufbrechen befindet sich, sobald das Eisen wieder niedergeschmolzen worden ist, ein Gemenge von stark entkohltem Eisen von Gar-

erde, 0,2 Thonerde, 6,7 Manganoxydul; — ist beim Verfrischen von grauem Kohks-Roheisen gefallen. Nro. III. 61,3 Eisenoxydul, 17,2 Kieselsäure, 0,1 Talkerde, 2,7 Kalkerde, 0,2 Thonerde, 0,5 Manganoxydul, 16,5 Phosphorsäure.

schlacke und Kohle in dem Feuer. Ein Gemenge, welches zur Trennung der anhängenden Garschlacke nochmals aufgebrochen werden muß. Der Frischer nimmt daher mittelst Brechstangen ein Garaufbrechen vor und schmilzt bei verstärktem Winde das Eisen abermals nieder, wobei es halbflüssig wird, eine fernere Entkohlung erleidet und die Trennung der Schlacke von dem gefrischten Eisen erfolgt. Nachdem das Niederschmelzen vollendet ist, findet sich die frische Eisenmasse am Boden des Feuers und bildet die sogenannte Luppe (Deul, Klump oder Wolf). Dieses Deulmachen wird bewerkstelligt, indem der Frischer das Gebläse abstellt, alle kleinen Eisenstückchen auf dem Heerde zusammensucht, sie auf die von größeren Kohlen entblößte Eisenmasse bringt und dieselben anschweißen läßt.

Vor Allem muß man vor dem Garaufbrechen für hinreichende glühende Kohlen sorgen, welche dann beim Herausholen der Eisenmasse nachrollen und das Gebläse lebhaft unterhalten. Mitunter findet nach dem Gareinschmelzen das sogenannte Anlaufenlassen Statt, welches darin besteht, daß man eine Eisenstange in das niederschmelzende Eisen taucht und durch Drehen eine hinreichende Menge davon am Ende des Stabes anhäuft, diesen sodann damit heraushebt und das Eisen sogleich ausschmiedet, während eine zweite Stange in die Masse eingeführt wird. Das so erhaltene Anlaufeisen ist sehr vorzüglich, da es mit dem Winde in vielfache Berührung kam.

Die Luppe wird nun, nachdem sie mit Wasser abgekühlt ist, in die Höhe gehoben, nach der Schlackenplatte gezogen und von der gesinterten Schlacke gereinigt. Man bringt sie auf die Hüttensohle; hier wird Glühspan oder Hammerschlag, sowie die gesinterte Schlacke mit einem großen hölzernen Hammer abgeklopft, und nachdem dieses geschehen, wird sie noch glühend unter einen Aufwerfehammer H (siehe Figur 5) gebracht, welcher durch eine Welle und durch Daumen in Bewegung gesetzt wird, wodurch dann die Schlackentheile abgepreßt und dem Deul eine fast würfelförmige Gestalt ertheilt wird. Das ganze Verfahren nennt man das Zängen. Endlich wird dieselbe noch auf der oberen und unteren Fläche geebnet und mittelst eines Setzeisens in 4—6 Stücke (Schirbel) getheilt oder zerhauen, welche an den Ecken geebnet, sodann weißglühend gemacht (gewärmt) und in einer bestimmten Reihenfolge nach einander unter dem Hammer ausgeschmiedet werden. Man darf das Eisen durchaus nicht kalt hämmern, wodurch es spröde wird, obgleich es ein glattes Ansehen erlangt. Statt der Hämmer bedient man sich auch wohl der Walzwerke, deren Beschreibung weiter unten folgen wird.

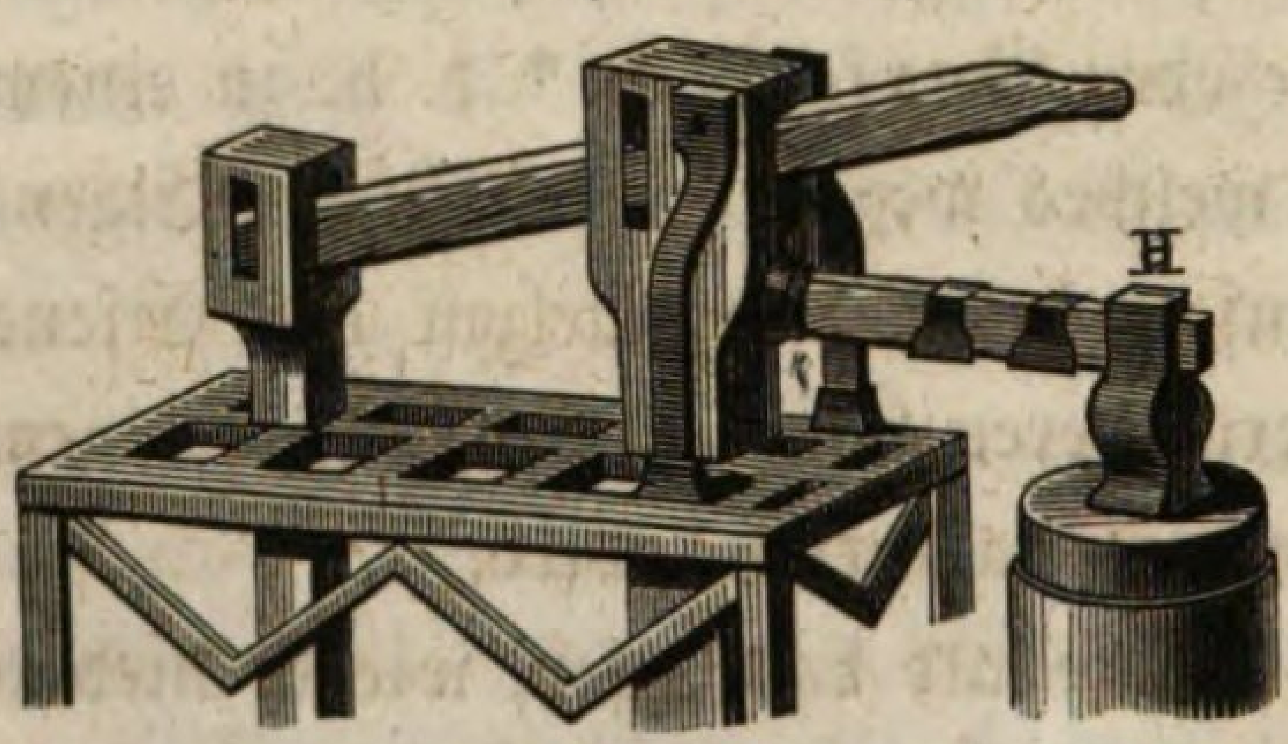


Fig. 5.

Das bisher geschilderte Frischverfahren nennt man die deutsche Frischschmiede, die fast in ganzem nördlichen Deutschland und in Frankreich eingeführt worden ist. Es giebt jedoch mehrere Abänderungen derselben, welche in der Beschaffenheit des Roheisens; theils in der Gewohnheit und Fähigkeit der Arbeiter ihren Grund haben. Bei allen Frischmethoden kommt es jedoch darauf an, daß der Gang hinsichtlich einer passenden Beschleunigung oder Verzögerung richtig beurtheilt wird. Das Frischen darf nicht zu schnell und nicht zu langsam vor sich gehen, weil im ersten Falle (Gargang) viele fremde Bestandtheile im gefrischten Eisen bleiben, im letzteren (Rohgang) viel Abbrand stattfindet. Das Feuer muß also nach Maßgabe des Roheisens bald mehr auf den Gar-, bald mehr auf Rohgang eingerichtet werden. Die Menge des Roheisens, welche auf einmal zum Frischen eingesetzt wird, beträgt 2 Centner. Die Beschaffenheit der Holzkohle bedingt die Menge des Windes; harte verlangen mehr als weiche, unter denen die Kieferkohlen die vorzüglichsten sind. Um den Rohgang zu vermeiden, wird Gar- und Frischschlacke und auch Hammerschlag gewählt. Die Luftmenge, welche zugeführt werden muß, beträgt beim Einschmelzen eines garen Roheisens 140—150 Cubikfuß in der Minute, eines weißen 160—180. Beim Frischen zu Anfange 200—210, zu Ende 240—250, beim Anlaufen sogar gegen 400. — In neuerer Zeit hat man auch erhitzte Gebläseluft angewendet und es hat sich dabei ergeben, daß bei einem gegen 200° heißen Winde, welchen man nur bis zum Garaufbrechen anwendet, eine Ersparniß von 20—25% Kohle erreicht wird.

Die sogenannte Sulufschmiede kommt bis auf wenige Einzelheiten mit der deutschen Frischarbeit überein und ebenso das hochburgundische Verfahren. Wendet man garschmelzendes, weißes Roheisen an, so bieten sich beim Verfrischen weniger Schwierigkeiten dar und so ist es möglich, bei Anwendung von luckigem Floß in der steirischen Einmalschmelzarbeit, unter Zusatz von etwas Garschlacke, durch ein einmaliges Niederschmelzen ein vortreffliches Stabeisen zu erzeugen. Zu Siegen wird durch Einmalschmelzen halbirtes oder blumiges Roheisen (blumiges Floß) niedergeschmolzen; man verfertigt dabei schwere Klumpen und wendet reichlich Garschlacken, so wie andere Garmittel an. Die Wallonenschmiede, welche in Schweden üblich ist, und auch als schwedischer Frischprozeß aufgeführt wird, nimmt nur geringe Mengen des Eisens auf einmal in Arbeit, indem sie nur Luppen von 40—60 Pfund erzeugt, und setzt keine Schlacke hinzu. Die Entkohlung geht also nur durch den Sauerstoff der Luft vor sich. Sie ist auch an der Niederlahn in der Eifel üblich. Die Osemundsschmiede, welche in der Grafschaft Mark gehandhabt wird, unterscheidet sich von der Wallonenschmiede durch Ausheizen der Kolben im Heerde selbst; sie liefert, wie die steirische und Siegen'sche Eimalschmelzbarkeit ein sehr reines und gutes Eisen, besonders für den Drahtzug geeignet. Bemerkenswerth ist noch das sogenannte Mügglafrischen oder die Mügglafrischschmiede, welche namentlich in Kärnthen und Frankreich üblich ist,

wobei mehr eingeschmolzen, sodann ein Zuschlag von garenden Mitteln dem noch flüssigen Eisen beigemischt wird, bis ein ganz trockenes bröckliges Gemenge entstanden ist, in welchem beim zweiten Niederschmelzen sich Garungsmittel und der Wind vereinigen, um das Stabeisen zu bilden. Es wird hierdurch bei sehr großem Kohlenaufgange ein Eisen von vorzüglicher Güte geliefert. Aehnlich ist die Brechschmiede, mit einigen Abänderungen, in Böhmen, Mähren, Ungarn, auch Norwegen und Schweden. Die Sinterschmiede oder das Sinterfrischen in Salzburg, Kärnthen ꝛc. schmilzt unter einem sehr beträchtlichen Kohlenaufgange grob gepulvertes Eisen ein.

Ganz abweichend ist die Frischarbeit in Südwallis, welche zuerst graues Roheisen durch Umschmelzen und Erkalten in weißes Roheisen, sogenanntes Feineisen umwandelt. Dasselbe wird nämlich noch flüssig in den mit Holzkohlen geheizten Frischheerd gelassen, dort durch Begießen mit Wasser zum Erstarren gebracht und die erhaltenen kleinen Frischstücke werden an Eisenstäben in den Wind gehalten, wobei sie in einen halbgefrischten Zustand übergehen; das Garfrischen geschieht nicht im Heerde, sondern in einem Schweißofen, in welchem der Sauerstoff der Luft bei hinreichender Temperatur den Entkohlungsprozeß vollendet.

Das Frischen in Flammenöfen oder der Puddlingsprozeß.

Die immer reichere Ausbeute an Steinkohlen hat Veranlassung gegeben, daß, wegen der größeren Wohlfeilheit, das Frischen des Eisens mit Steinkohlen, welches zuerst in England geschah, häufiger angewendet wird. Da aber wegen des Schwefelgehaltes der Steinkohle eine unmittelbare Berührung derselben mit dem Eisen vermieden werden muß, so werden Flammenöfen oder Puddlingsöfen, wie wir sie namentlich in der Provinz Westphalen immer mehr entstehen sehen, dazu verwendet. Ein solcher Flammenofen ist ähnlich dem, welcher bei der Sodafabrikation erwähnt worden ist. Gewöhnlich hat er zwei Heerde, um auf dem einen Heerd erst anwärmen zu können. Figur 6 A zeigt die äußere Ansicht und Figur 6 B den senkrechten Längendurchschnitt eines solchen zum Frischen bestimmten Flammenofens oder Puddelofens, in welchem b den Heerd, zur Aufnahme des Eisens, vorstellt, der gewöhnlich aus einem viereckigen eisernen Kasten besteht, oder aus eisernen Platten mit einer Vertiefung hergestellt ist, in welcher durch den Rost r vermittelst der Thür z des Aschenraumes z′ atmosphärische Luft ungehindert eintreten kann; beide sind durch die Feuerbrücke c von einander getrennt. e′ e″ ist ein Kanal, oder der sogenannte Fuchs, welcher die Gase in den Schornstein oder die Esse S führt. Die Feuerbrücke c sowohl, als auch die Fuchsbrücke e′ an deren unterem Theile sich eine Oeffnung x zur Entfernung von Asche, Schlacke u. s. w. befindet, besteht aus hohlen, starken Eisenstücken, in denen Wasser circulirt, um das Schmelzen der darüber gelegten Backsteine zu hindern. Auch pflegt man wohl Wasserbehälter oder circulirendes Wasser unter den

Heerdplatten anzubringen. Die Oeffnung q bedeutet das Schürloch und p die Arbeitsthür, welche sich mittelst x′ x″ leicht schließen und öffnen lassen.

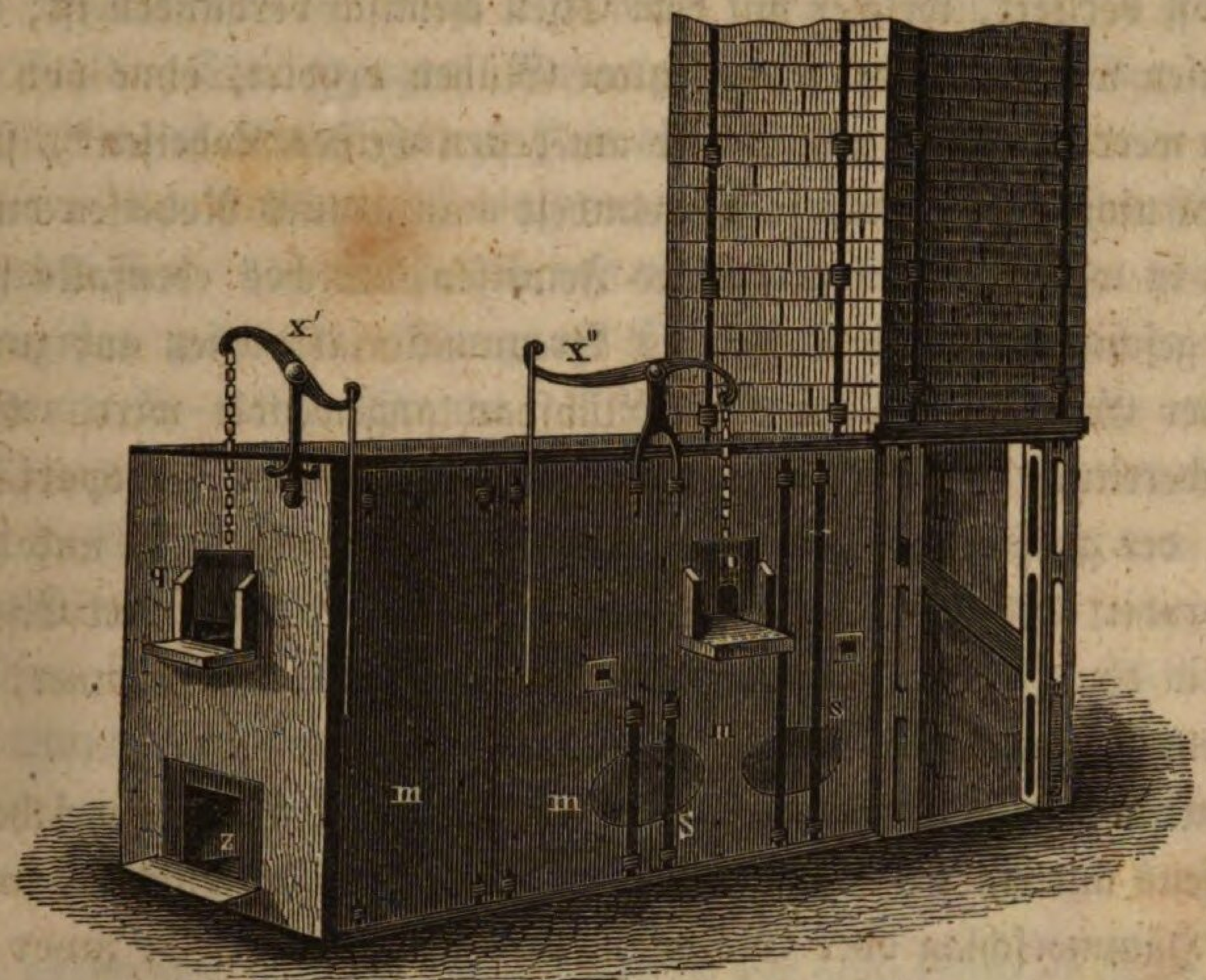


Fig. 6 A.

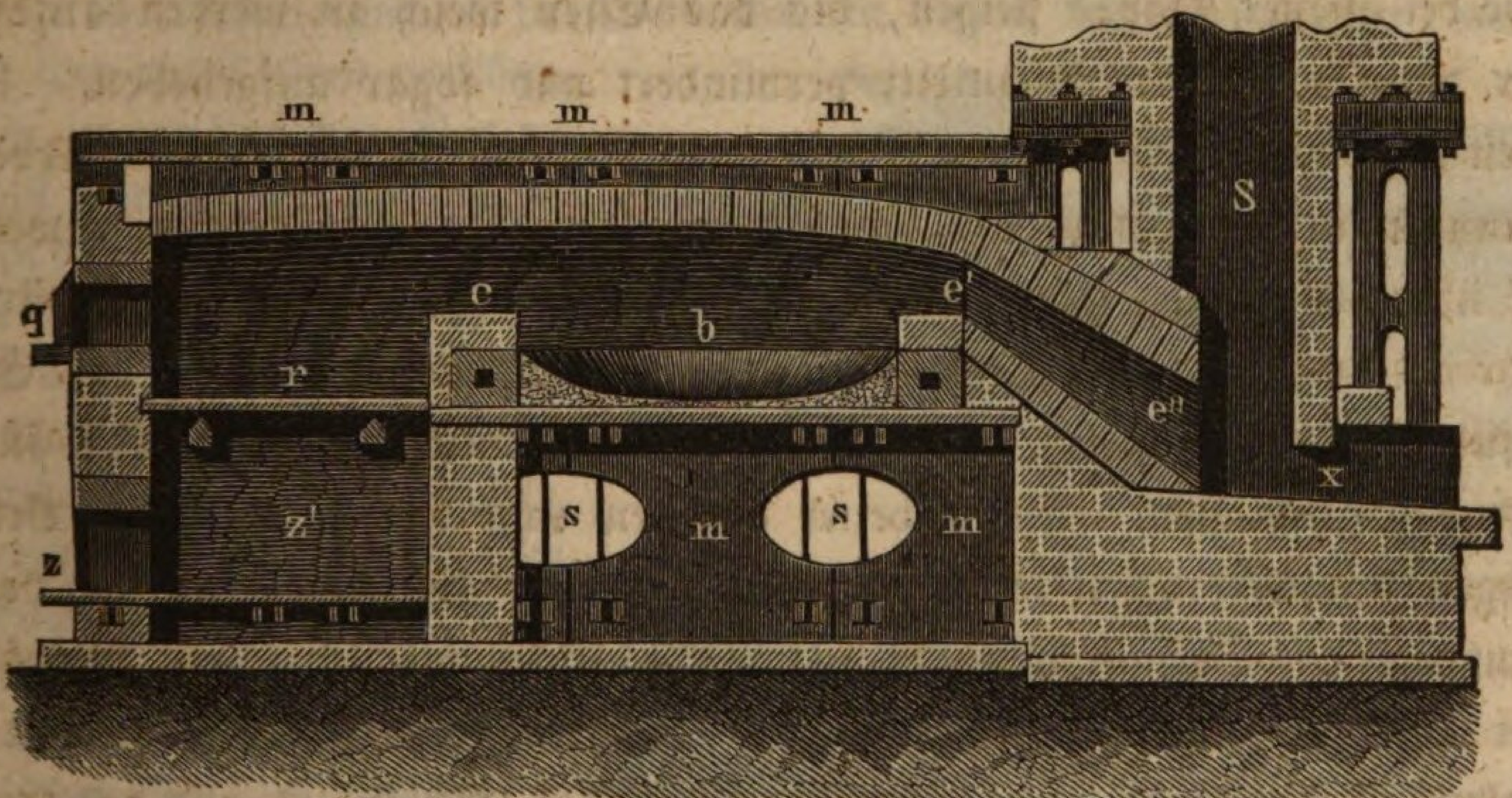


Fig. 6 B.

Der Zug wird durch eine Klappe, welche sich auf der Esse befindet, geregelt, indem der Arbeiter dieselbe mittelst einer Kette mehr oder weniger schließen, oder auf und nieder bewegen kann. Der ganze Ofen ist aus feuerfesten Steinen erbaut, die durch starke eiserne Platten m, Bolzen s und Schrauben zusammengehalten werden. — Gewöhnlich legt man mehrere Oefen an eine Esse, welcher man eine Höhe von 40 bis 50 Fuß giebt; jedoch hat jeder Ofen seinen besonderen Schieber, um den Luftzug, im Fall es erforderlich ist, aufheben zu können. — Zum Verfrischen auf diesem Wege, eignet sich am besten weißes Roheisen, welches sich bei starker Glüh- und Schmelzhitze,

schwachem Zutritt der Luft mit einem geringen Eisenverluste völlig in hämmerbares Eisen umändern läßt, während graues Roheisen nur den Antheil Kohlenstoff verliert, welcher mit dem Eisen chemisch verbunden ist; das entkohlte Eisen wird dann bei fortgesetztem Glühen oxydirt, ohne von Graphit befreit zu werden. Man nimmt also am besten weißes Roheisen*), steht aber ein solches nicht zu Gebote, so verwandelt man graues Roheisen durch Umschmelzen in weißes oder sogenanntes Feineisen, welches ebenfalls in Flammenöfen geschieht, wobei Kohks als Brennmaterial dienen und zur Beförderung der Gare wohl hie und da Glühspan angewendet wird. Bei dieser Feineisenbereitung wird der Phosphor des Roheisens in Phosporsäure verwandelt; der größere Theil des Kohlenstoffs verbrannt, Kiesel und Mangan werden oxydirt und in die Schlacke getrieben, welche, da sie viel Eisenoxydul enthält, in den Hohofen kommt. Das Eisen ist desto vollkommner, je mehr es sich dem Zustande des luckigen Flosses nährt.

Von diesem Feineisen bringt man, nachdem der Schmelzheerd des Puddelofens mit einer 3—4 Zoll hohen Decke von Frischschlacke, unter Zusatz von Hammerschlag oder Glühspan, versehen und derselbe zuvor bis zum Weißglühen erhitzt worden ist, 400 Pfd. Eisen in Stücken hinein, läßt die Hitze bei offener Klappe steigen, bis das Eisen weich zu werden anfängt; aber dann wird der Luftzutritt vermindert und sogar aufgehoben. Das Eisen wird mit hakenförmigen Werkzeugen, Krücken, welche durch die Arbeitsöffnungen, in der Einsatzthüre, hindurchgesteckt werden, aufgebrochen, gewendet und über den ganzen Heerd ausgebreitet. Man öffnet dabei das Schürloch mehr oder weniger, um einen mäßigen Strom warmer Luft über das Eisen zu führen; der Schieber hingegen im Kanale, welcher nach der Esse führt, wird fast geschlossen. Die Arbeiter arbeiten nun das Metall mit Brechstangen ununterbrochen durch, zertheilen es und rühren es um und daher nennt man das Verfahren Puddeln (von Puddling, das Umrühren, Manschen oder puddle, umrühren, manschen). Während des Umrührens wirkt der Kohlenstoff des Eisens auf den Sauerstoff des Glühspans und des Eisenoxyduls der Schlacke, aber auch das Zuströmen der Luft bewirkt eine Oxydation des auf dem Heerde des Flammofens eingeschmolzenen Roheisens, so daß der Sauerstoff des neugebildeten Eisenoxyduloxyds, so wie jeder in der Schlacke und im Hammerschlag enthaltene Sauerstoff der Eisenoxydationsstufe mit dem Kohlenstoff des Roheisens Kohlenoxydgas bildet, welches in Gestalt blauer Flämmchen entweicht. So wie nun die Entkohlung fortschreitet, wird die Masse immer strengflüssiger und es bilden sich in ihrem

*) Anmerkung. Nimmt man statt des weißen Roheisens, graues kohlenstoffreiches, so setzt man mit dem Eisen noch Frischschlacke hinzu, um das Garen zu befördern.

Innern feste Körner von Schmiedeeisen, die mit dem Rühreisen zusammengehäuft und lose aneinander geschweißt werden. Dadurch trennt sich dann das noch kohlenstoffreiche Eisen und wird durch fortwährendes Umrühren völlig entkohlt. Die erzeugten Schlacken fließen vorn im Ofen von dem Eisen ab und werden von Zeit zu Zeit abgelassen.

So wie der Frischprozeß eingetreten ist, wird die Hitze verstärkt, die Klappe geschlossen, das Schürloch mit Kohlen gefüllt und das heiße Eisen zum Schweißen gebracht. Die ganze Operation des Frischens im Puddelofens dauert 2—2½ Stunde. Binnen einer Viertelstunde wird das Feineisen teigig; alsdann beginnt das Durcharbeiten; innerhalb 1 bis 1½ Stunde ist es in den sandartigen Zustand versetzt, in welchem man es unter fortwährendem Wenden eine halbe Stunde lang erhält, worauf nach einer halben Stunde die Bildung der Luppe vollendet ist. Es kann also der Puddlingsprozeß in 24 Stunden etwa acht Mal wiederholt werden; während dieser Zeit lassen sich demnach etwa 4000 Pfd. Roheisen verarbeiten.

Eine andere neuere Art Puddelofen, als die hier beschriebene, ist in Fig. 7 A und B abgebildet. A stellt einen Horizontaldurchschnitt und B einen Verticaldurchschnitt dar. a ist die Feuerung, b der Heerd mit den beiden Arbeitsöffnungen c und d. Diese sind mit Thüren versehen, welche in gewöhnlicher Manier, mittelst eines Hebels, auf und ab bewegt werden können. Vor jeder Thür befindet sich eine zweite Thür h, die nach Art einer gewöhnlichen Thür um Angeln beweglich ist. Diese äußere Thür, die ebenfalls eine Oeffnung zum Hindurchsehen und unten eine Oeffnung zum Durchstecken der Rührstange hat, dient dazu, den Arbeiter vor der Hitze zu schützen und die Abkühlung des Ofens durch das Eindringen von Luft zu verringern. Die Füllung oder Charge, welche von der Oeffnung d aus bearbeitet werden soll, wird durch die Oeffnung g in den Ofen gebracht, und zwar zunächst in den Raum f unter der Esse e, wo sie vorgewärmt wird. Die von d aus zu bearbeitende Charge kann demnach in den Ofen gebracht werden, während die ihr vorhergegangene Charge

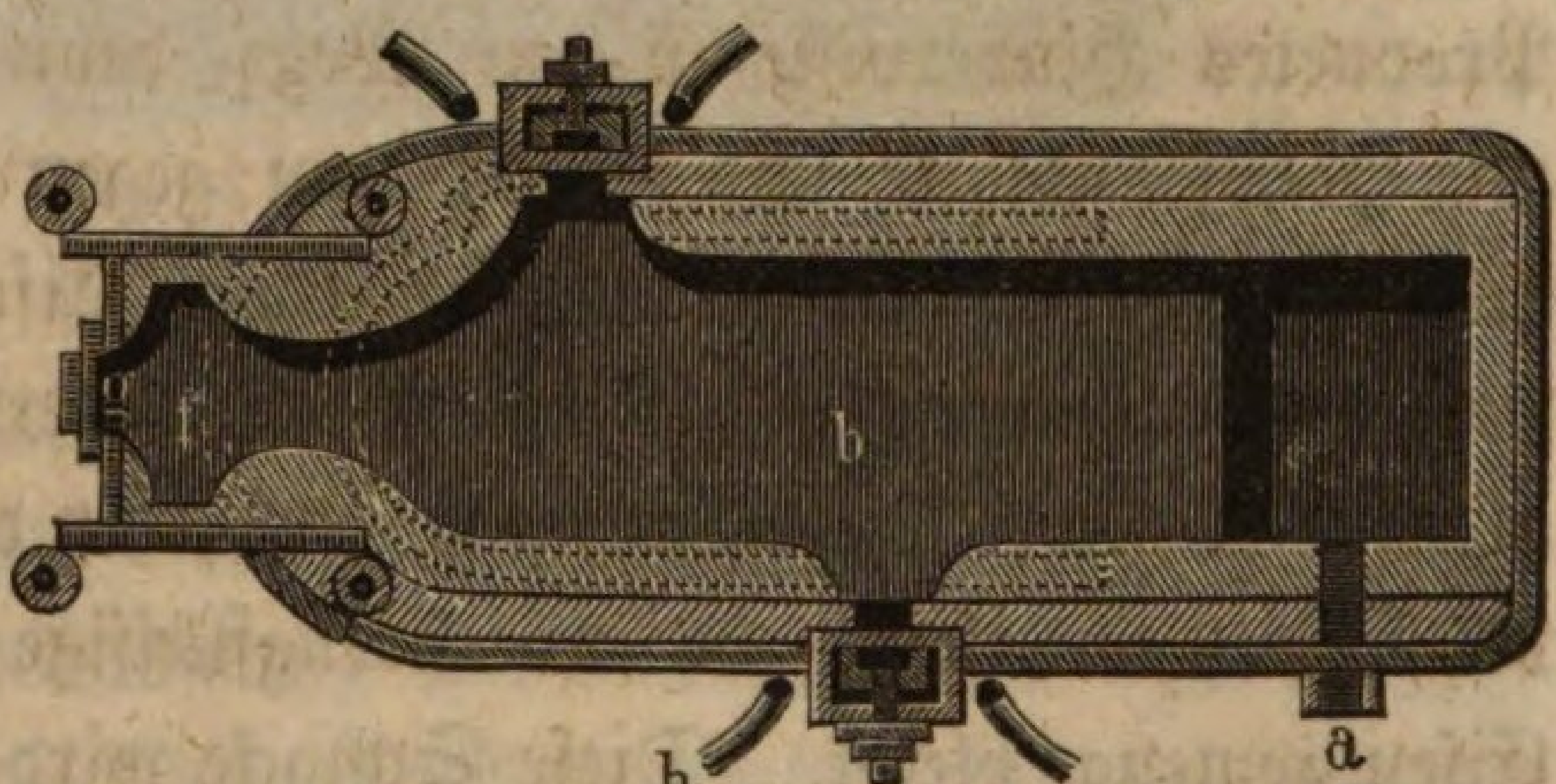


Fig. 7 A.

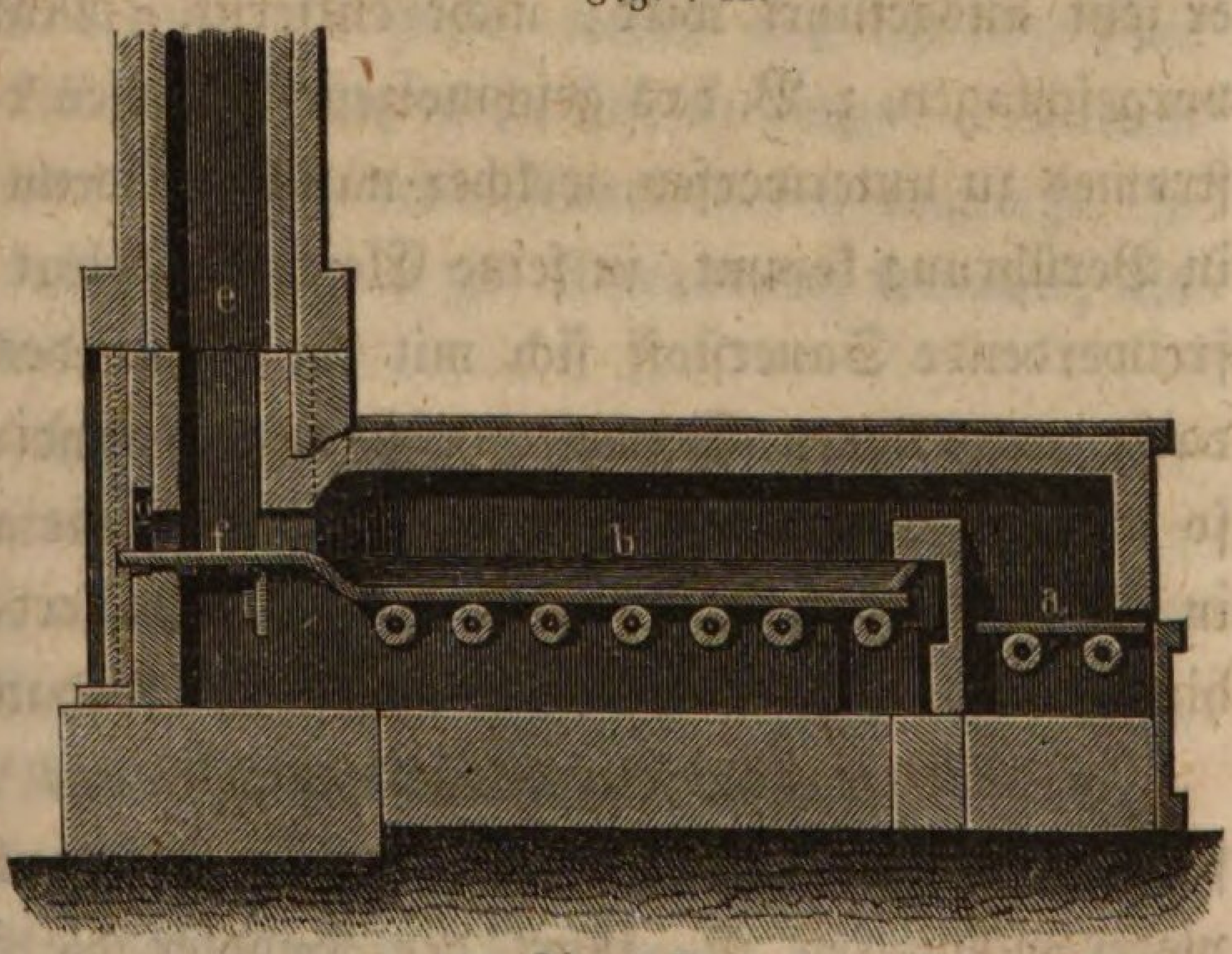


Fig. 7 B.

noch bearbeitet wird, womit bezweckt zu werden scheint, daß man mit der Verarbeitung der beiden Chargen gleichen Schritt halten kann.

Die Luppen sind sehr poröse Massen, welche noch viele Schlacken enthalten; sie werden daher unter einem sehr schweren Stirnhammer, welcher 75—80 Schläge in der Minute giebt, oder einem Quetschwerk, endlich auch unter Dampfhämmern von der Schlacke befreit. Man erhält dadurch die Barren von etwa 4 Zoll Breite, welche noch Schlacke enthalten und daher in Schweißöfen und Walzwerken einer weiteren Arbeit unterworfen werden (siehe weiter unten).

Wir haben gehört, daß der Puddlingsprozeß in der Theorie sehr einfach ist; in der Praxis hingegen ist dies nicht der Fall, da es nicht möglich ist, alles durch den Zutritt der Luft gebildete Eisenoxydoxydul mit dem Kohlenstoffeisen in Berührung zu bringen, weshalb leicht Oxyd im Eisen bleibt, wodurch der Zusammenhang der einzelnen Theile aufgehoben wird. Ein solches überschüssige Oxyd sucht man durch einen Zusatz von Rohschlacke zu entfernen, welche dadurch in Garschlacke übergeht. Durch die Abscheidung des Eisenoxydoxyds wird ein Eisenverlust von 4—5% herbeigeführt; ferner treten durch einen Gehalt des Roheisens an Hohofenschlacke und mechanisch anhaftender Kieselerde u. s. w. der Erzielung eines gewünschten Productes Hindernisse in den Weg; denn die freie Kieselerde vereinigt sich mit Hohofenschlacke und kommt nun gegen das Ende des Prozesses die gebildete kieselerdereiche Schlacke mit dem Eisenoxydul bei Mangel an Kohlenstoff in Berührung, so giebt sie ihre Kieselerde theilweise an das Eisenoxydul ab, und es bildet sich Garschlacke, welche an den Wänden, so wie an der Sohle des Ofens anhaftet, und eine strengflüssige Hohofenschlacke, welche mit dem Eisen gemengt bleibt. Diese Schlacke wird durch den Puddlingsprozeß, wie er jetzt ausgeführt wird, nicht entfernt. Man hat daher Verbesserungen vorgeschlagen, z. B. das geschmolzene Roheisen der Einwirkung eines Dampfstromes zu unterwerfen, welcher natürlich, wenn er mit dem glühenden Eisen in Berührung kommt, in seine Elemente zerlegt werden muß, von denen der freiwerdende Sauerstoff sich mit der Kohle des Roheisens, sowie mit dem darin enthaltenen Schwefel nebst andern oxydirbaren Substanzen vereinigt, so daß in Folge dessen Kohlenoxyd, so wie die andern oxydirten Substanzen in Gasform entweichen. Der aus dem Wasserdampf entbundene Wasserstoff hingegen soll sich mit allem in dem Ofen vorhandenen Schwefel verbinden.

Das Verfahren den Wasserdampf in das Metallbad hineinzuleiten, ist folgendes. So wie das Roheisen in gewöhnlicher Weise auf dem Heerde niedergeschmolzen ist, führt der Puddler die Dampfröhre in das flüssige Metall, wobei ihre Oeffnung unter der Oberfläche des Metalls bleibt, darauf wird die Röhre im Heerde herumgeführt, so daß der Dampf überall ent-

weichen kann. Ist dann das Eisen hinlänglich entkohlt und teigig geworden, oder wird das Dampfrohr entfernt und es werden in üblicher Weise die Luppen gebildet. Die Dauer für das Einleiten des Dampfes in das Eisen hängt von der Beschaffenheit des zu verpuddelnden Roheisens ab. Bei einer Füllung, welche aus 392 Pfd. schottischem Roheisen und 88 Pfd. weißem Roheisen von Staffordshire bestand, wurden nach dem Niederschmelzen 2—5 Minuten lang Dämpfe eingeführt und dadurch sehr vortheilhafte Resultate erzielt.

Zu erwähnen ist ferner, daß man, anstatt die Flammenöfen mittelst Steinkohlen und atmosphärischer Luft zu heizen, Gichtgase als Brennmaterial anwendet, welche wie aus der beifolgenden Figur zu ersehen ist, in der gebogenen Röhre m durch die Wärme des Flammenofens erhitzt werden. Auch

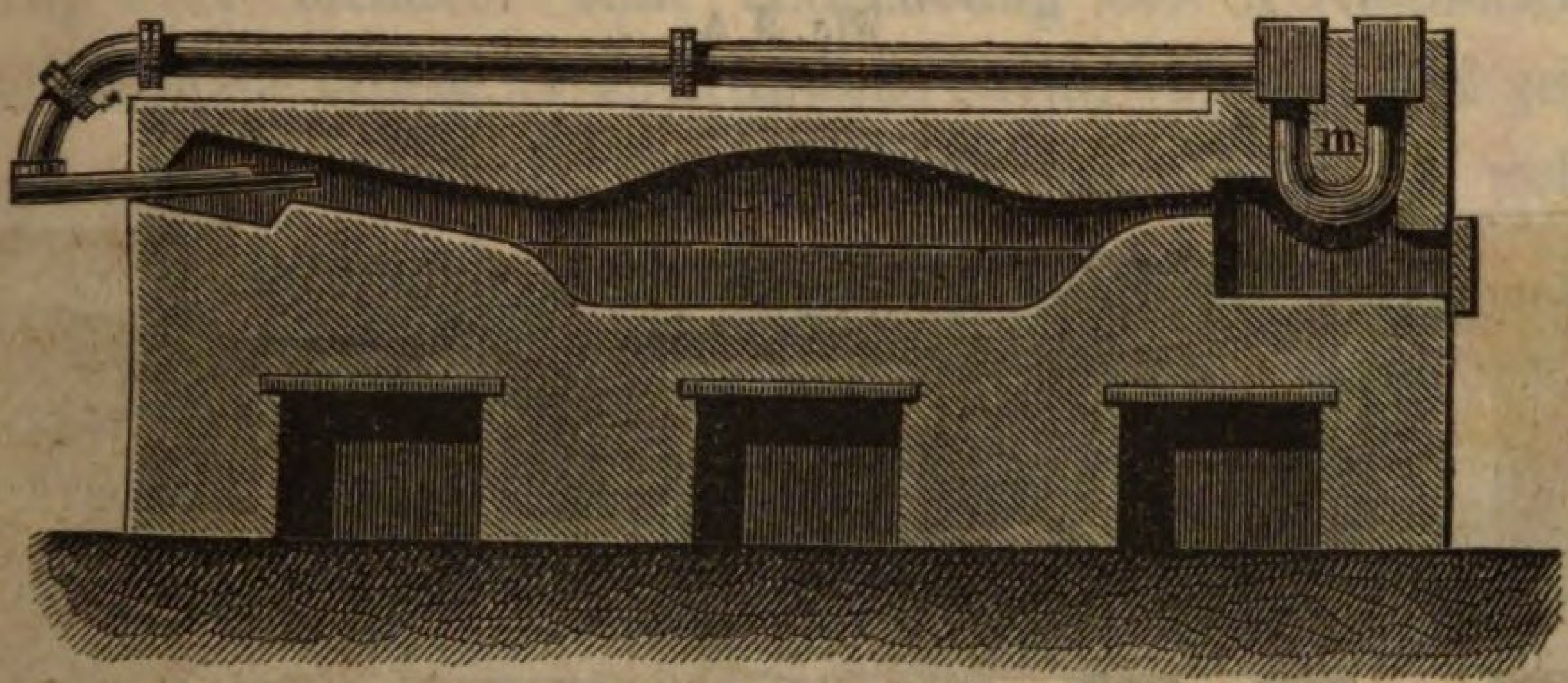


Fig. 8.

wendet man vielfach, anstatt der Gichtgase, beim Frischen des Eisens in Flammenöfen, Generator-Gase an. Hiermit bezeichnet man, wie früher erwähnt, die in einer schachtförmigen Vorrichtung, dem Generator, (s. „unter Oefen") durch unvollständige Verbrennung von Brennmaterial (gewöhnlich solchem, das wie Holzabfälle, Holzkohlen, Torf 2c. als festes Brennmaterial nicht anwendbar ist) erzeugten brennbaren Gase, welche eine ähnliche Zusammensetzung haben, wie die Gichtgase, nur mehr Kohlenoxydgas enthalten. Ein solcher Generator ist unmittelbar bei dem Flammenofen angelegt, so daß die darin erzeugten Gase fast eben so heiß zur Anwendung kommen, als sie aus dem Generator entweichen.

Ein solcher Gaserzeuger wird auch häufig zum Schweißen des Eisens angewendet, und ist bereits unter dem Artikel „Oefen" abgebildet.

Beifolgende Figuren 9 A und B zeigen einen den Puddelöfen ähnlichen Schweißofen, nebst einem Generator. Dieser stellt in dem senkrechten Durchschnitt (Fig. 9 A) einen länglich viereckigen Kasten D dar, der eingemauert ist und mit Brennmaterial, wie Braunkohlenklein und dergleichen, durch die Vorrichtung m gefüllt erhalten wird. Die letztere besteht aus zwei eisernen Cylindern, wovon der innere um seine Achse beweglich, das Material aufzunehmen bestimmt ist, welches aus dem Trichter dann hineinfällt,

wenn man einen von den drei durch seine ganze Länge gehenden Schlitzen damit in Verbindung setzt. Die Stellung des Cylinders beim Füllen sperrt

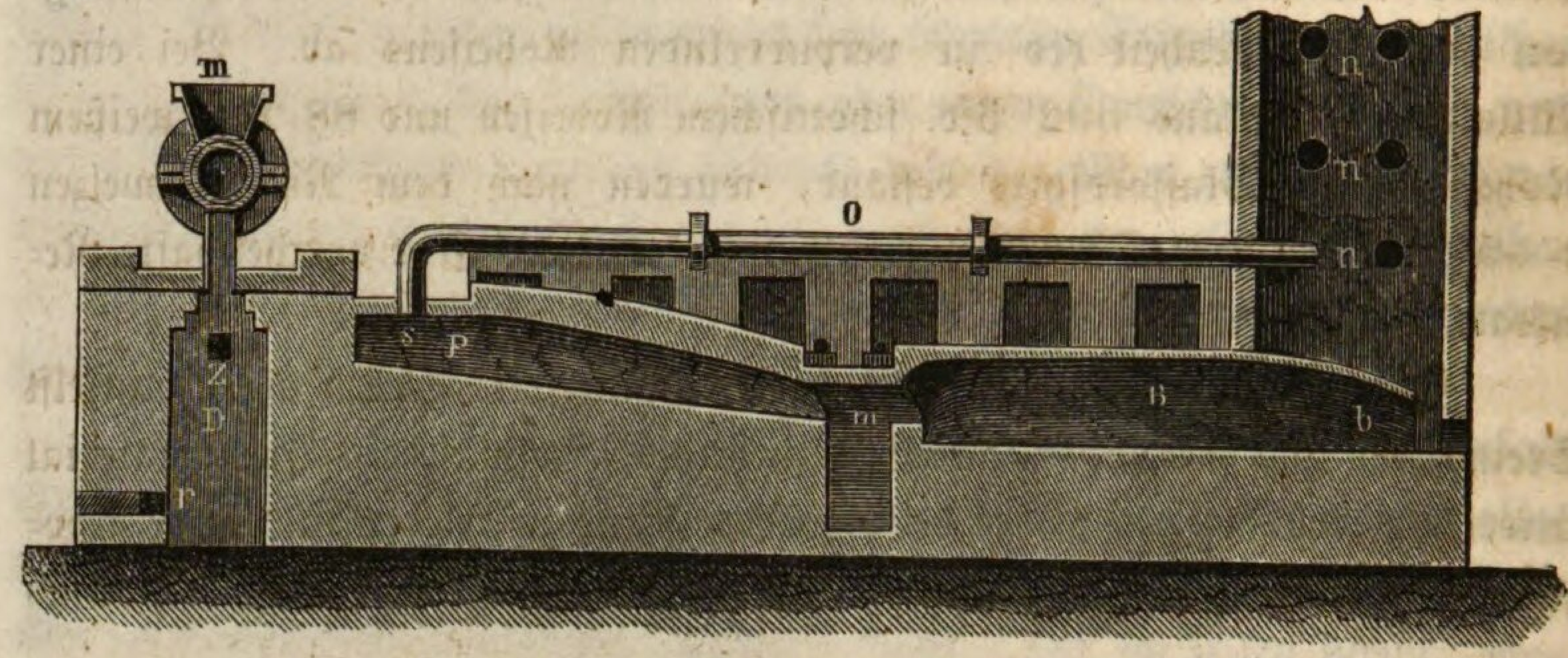


Fig. 9. A.

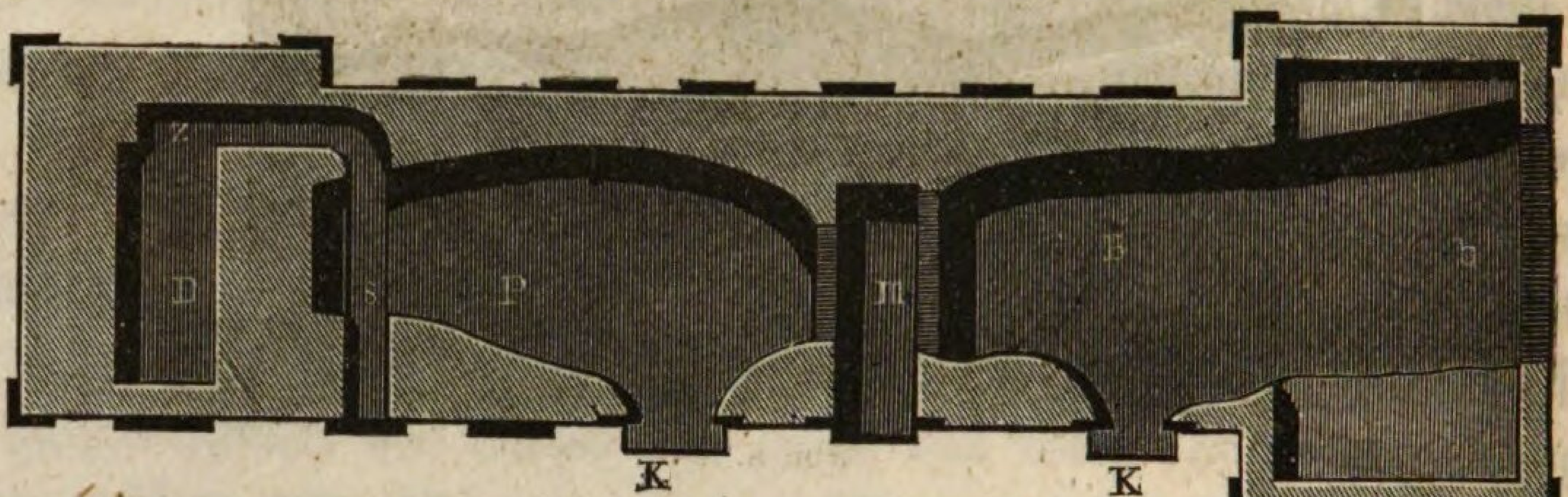


Fig. 9 B.

den Kanal, der zu dem innern Cylinder führt, sobald man denselben mittelst einer Kurbel dreht, bis einer der drei Schlitze auf die Oeffnung zu stehen kommt, wobei gleichzeitig die Trichteröffnung verschlossen und somit ein Austreten der Generatorgase verhindert ist. Die Luft gelangt aus einem Gebläse in die mittelst acht runder Oeffnungen mit dem Generator in Verbindung gesetzte eiserne Röhre r, und nachdem sie durch das glühende Brennmaterial streichend, ihren Sauerstoff, unter Bildung von Kohlenoxydgas, verloren hat, mit den Destillationsgasen in den Kanal z und von dort auf den Heerd P. Bei ihrem Eintritt kommen die Gase mit erhitzter Gebläseluft in Berührung, welche aus sechs Düsen s gemeinschaftlich mit den brennbaren Gasen an jeder Stelle eintritt, wo bei gewöhnlichen Flammenöfen die Feuerbrücke des Ofens angebracht ist. Sodann gehen nach eingeleiteter Verbrennung die heißen Gase über die beiden Heerde und gelangen von dort in die Esse, wo sie ein System von Röhren n, in welchem die Gebläseluft o circulirt, erhitzen und dann entweichen. Die Röhre o führt die heiße Luft in den Heerd. Dieser hat zwei Abtheilungen: P ist der eigentliche Schweißheerd, dessen Beschickung durch die Thür k erfolgt und der seiner gewissen

Stellung wegen ein leichtes Abfließen von Schweißschlacken in die Vertiefung m gestattet. Der zweite Heerd B ist in seinem vordern Theile zum Vorwärmen, jener unter der Esse befindliche b zum Ausheizen, zum Zweck des Walzens von Blechen und dergleichen bestimmt.

Jedoch nicht allein für Puddelöfen und Schweißöfen hat man die Gasfeuerung in Anwendung gebracht, sondern glaubt, daß besonders construirte Oefen auch die Anwendung der Generatorgase für die Erzeugung von Roheisen mit Vortheil zulassen.

Besonders bemerkenswerth ist eine Erfindung, welche im Jahre 1856 großes Aufsehen erregte und den Besitzern neuangelegter Puddelwerke einen nicht geringen Schrecken einjagte. Dies ist Bessemer's Verfahren, Roheisen in Stahl und Stabeisen zu verwandeln, ohne dabei die Puddlingsarbeit anzuwenden, oder vielmehr ohne Anwendung von Brennmaterialien zu fabriciren. Dasselbe besteht im Wesentlichen darin, daß man das geschmolzene Roheisen in einen vorher angewärmten Ofen fließen läßt, in welchen Luft unter starkem Druck einströmt. Durch diesen wird unter beträchtlicher Temperaturerhöhung ein Theil des Kohlenstoffs im Roheisen verbrannt und ein Theil des Eisens zu Eisenoxyd oxydirt, das sich mit dem oxydirten Kiesel und erdigen Beimengungen als Schlacke ausscheidet. Je nach der Dauer der Einwirkung der Luft, entsteht harter Stahl oder weicher Stahl oder Stabeisen.

Um das Verfahren auszuführen, wurde ein ungefähr 3 Fuß hoher Ofenschacht, dem in Figur 3 abgebildeten Kupolofen ähnlich, gebaut und das Innere desselben mit einem Futter von feuerfesten Steinen versehen. Ueber der Sohle dieses Ofens sind ungefähr in einer Höhe von 2 Zoll 5 Gebläseformen von feuerfestem Thon angebracht. Auf der einen Seite desselben ist eine Oeffnung vorgerichtet, welche zur Aufnahme des flüssigen Roheisens, wie es aus dem Hochofen kommt, dient, an der entgegengesetzten Seite befindet sich eine während des Betriebes mit Lehm verschlossene Oeffnung, durch welche das Eisen nach beendigtem Prozesse abgelassen wird. Er soll mindestens 20 Centner Roheisen aufnehmen können und muß, wie schon angeführt, zweckmäßiger Weise ganz in der Nähe des Abstichlochs eines Hohofens angebracht werden, damit das abgestochene Roheisen durch eine Rinne in jenes hineinfließen kann. Dem vorher angewärmtem Kupolofen muß dann mittelst eines Cylinder-Gebläses Wind von 8—10 Pfd. Pressung auf den Quadratzoll zugeführt werden. Bevor der Ofen beschickt wird, läßt man das Gebläse an, damit das flüssige Roheisen nicht in die nahe an der Sohle befindliche Düse eindringen kann. Ist die Füllung geschehen (welche 18 Zoll bis 2 Fuß über die Düsen hinaufreicht), so erfolgt ein heftiges Aufkochen des Metalles, und es erscheinen Flammen mit einigem Funkensprühen,

4*

während welcher Zeit der Sauerstoff der eingetriebenen Gebläseluft sich mit dem Kohlenstoff des Roheisens verbindet, wodurch kohlensaures Gas und ein sehr hoher Hitzgrad entsteht, welcher sich durch die ganze Masse verbreitet und wodurch bewirkt wird, daß der mechanisch beigemengte Kohlenstoff eine gänzliche Verzehrung erleidet, sowie auch der chemisch gebundene Kohlenstoff sich vom Metall zu trennen beginnt. Das Eisen steigt in dem Ofen nun mehre Zoll über seine ursprüngliche Oberfläche und es erscheint auf demselben eine leichte lockere Schlacke, welche als Schaum ausgeworfen wird, eine Periode die 5—6 Minuten dauert, worauf dann eine sehr starke und anhaltende Flamme folgt. Die auf diese Weise stattfindende schnelle Vereinigung steigert nun noch die Temperatur des Eisens, während der jetzt verminderte Kohlenstoffgehalt desselben einem Theil des Sauerstoffs gestattet, sich mit dem Eisenoxyd des Eisens zu verbinden. Die hohe Temperatur veranlaßt sofort eine Schmelzung des Oxyds, welche die mit dem Eisen verbundenen metallischen Grundlagen der Erden oxydirt und verschlackt. Das heftige Aufkochen des Eisens bewirkt nun, daß alle Theilchen in gegenseitige Berührung kommen, wodurch das Eisen vom Kiesel und anderen erdigen Verunreinigungen gehörig gereinigt wird, während Schwefel, Phosphor &c., welche bei den gewöhnlichen Temperaturen der Hoh- und Puddelöfen mit dem Metall verbunden bleiben, sich verflüchtigen. So wie die Flamme nach dem Aufkochen des Eisens nachläßt, ist der Prozeß als beendigt anzusehen und das Roheisen als in Stabeisen umgewandelt zu betrachten, worauf das mit Lehm verstopfte Abstichloch des Ofens geöffnet und das reine Stabeisen in Formen ausgegossen werden kann. Das Eisen ist sehr rein und es lassen sich durch dieses einfache Verfahren binnen 30—35 Minuten 60—100 Ctr. Roheisen in Stabeisen umwandeln. Der Roheisenverlust betrug bei vier Versuchen $12^1/_2$%.

Verschiedene Versuche, welche nach dieser Methode angestellt sind, haben jedoch sehr widersprechende Urtheile geliefert. Nach dem einen kann das Eisen nicht zu Stangen ausgehämmert und gewalzt werden, nach dem andern ist es ein theures Schmiedeeisen von mittelmäßiger Beschaffenheit. Manche haben es für ein verkohltes Roheisen erklärt und nach andern Versuchen wieder ist das erhaltene Eisen sehr blasig, läßt sich aber ausgezeichnet feilen, mit dem Meissel gut behandeln, in kleinen Stücken rothgeglüht, mit dem Hammer breit schlagen d. h. schmieden, wiewohl das Schmieden im Großen Schwierigkeiten darzubieten scheint. Schlosser haben für ihre kleinen zu verfertigenden Gegenstände, erstatteten Berichten zufolge, es gern bearbeitet. Dagegen scheint es für größere Gegenstände nicht geeignet zu sein, und es ist sicher einfacher und wohlfeiler z. B. Eisenbahnenschienen aus einem Guß zu machen, als aus mehreren Stäben zusammenzuschweißen, wiewohl dieses

neue Verfahren die Anfertigung solcher großer Stäbe gestattet, wie dies beim älteren Verfahren nicht möglich war.

Das durch diesen neuen Prozeß dargestellte Stabeisen soll im Allgemeinen ganz die Eigenschaft des bei Holzkohlen erzielten Heerdfrischeisens haben und es sollen sich auch mittelst dieses Verfahrens leicht große Wellen, Kurbeln und andere schwere Stücke darstellen lassen. Es soll sich überhaupt dieses Stabeisen, durch Schmelzen und Gießen, alle die Eigenschaften aneignen, welche den Gußstahl (siehe diesen) von allen andern Formen des Eisens unterscheiden, nämlich einen vollkommnen gleichartigen Charakter ohne Einmengungen und andere Verunreinigungen ꝛc. Auch soll gleich nach dem Kochen des Eisens das gehämmerte Roheisen in Gußstahl von gewöhnlicher Beschaffenheit übergehen, aber durch Fortsetzung des Prozesses nach und nach sich in weiches Eisen umändern. Demnach läßt sich durch Unterbrechung des Prozesses in der geeigneten Periode jede beliebige Qualität von Stahl erzielen. Nach allen Versuchen, die angestellt sind, kann man sich immer der Hoffnung hingeben, daß diese Methode in späteren Jahren, vielleicht im Großen noch in Deutschland eingeführt wird.

Ferner mag erwähnt werden, daß im Jahre 1851 für New-York ein Verfahren patentirt wurde, Schmiedeeisen unmittelbar aus den Eisenerzen zu gewinnen. Nach diesem Verfahren wird das zerkleinerte Erz mit Kohle vermischt und das Gemenge in platten, vertikalen Röhren geglüht, welche durch die verlorene Wärme des Flammenofens, in welchem das aus dem Erze durch die Kohle reducirte Eisen nachher bei stärkerer Hitze zu Luppen geschweißt wird, erhitzt werden. Als Kohle wird Anthracit genommen und die zur Reduction erforderliche Zeit richtet sich nach dem Grade der Zertheilung des Erzes, aber selbst Erzstücke von der Größe einer Nuß werden in einigen Stunden vollständig reducirt oder in metallisches Eisen übergeführt. Kieselhaltige Erze sollen indessen nicht mit Vortheil verarbeitet werden können, weil das Kohlenoxydgas nicht das Vermögen besitzt, die an Kieselsäure gebundenen Oxyde des Eisens zu reduciren. Es sollen nach diesem Verfahren, bei einem Versuche, 2436 Pfd. Erz in den Erzschweißofen eingebracht und in sechs Stunden 1249 Pfd. Schmiedeeisen mit 1800 Pfd. bituminosen Steinkohlen erhalten worden sein.

Das nach dem gewöhnlichen Puddlingsverfahren erhaltene Puddeleisen wird, wie bereits angeführt, in einem den Puddelöfen ähnlichen Schweißofen noch verbessert. Die weitere Verarbeitung des durch den Frischprozeß erzielten Eisens zu Stäben, Blech und Draht umfaßt im Wesentlichen nur mechanische Operationen, die hier, so viel es thunlich ist, besprochen werden sollen.

Gewöhnlich wird das durch den Stirnhammer oder durch Quetschwerke von Schlacken befreite oder durch Schweißöfen verbesserte Stab=

oder Schmiedeeisen jetzt meistens durch Walzwerke weiter verarbeitet, während früher hierzu ausschließlich Hämmer dienten, die in der Regel durch Wasserkraft gehoben wurden. Ein solches Walzwerk hat im Wesentlichen folgende Einrichtung. Die Cylinder A und B der Fig. 10 erhalten die Drehung unmittelbar durch die bewegende Kraft von x x aus; die Räder m und n übertragen die Bewegung auf die Räder m' und n', welche an den oberen Cylindern B' und A' befestigt sind und veranlassen, daß diese in entgegengesetzter Richtung sich drehen. Durch die Schrauben r r r können die oberen Cylinder genähert werden. Die Röhren s s s leiten Wasser aus der Rinne i auf die sich erhitzenden Theile des Walzwerkes. Die Vorrichtung p p' hat den Zweck, die Verbindung zwischen dem Walzwerk und der bewegenden Kraft aufzuheben.

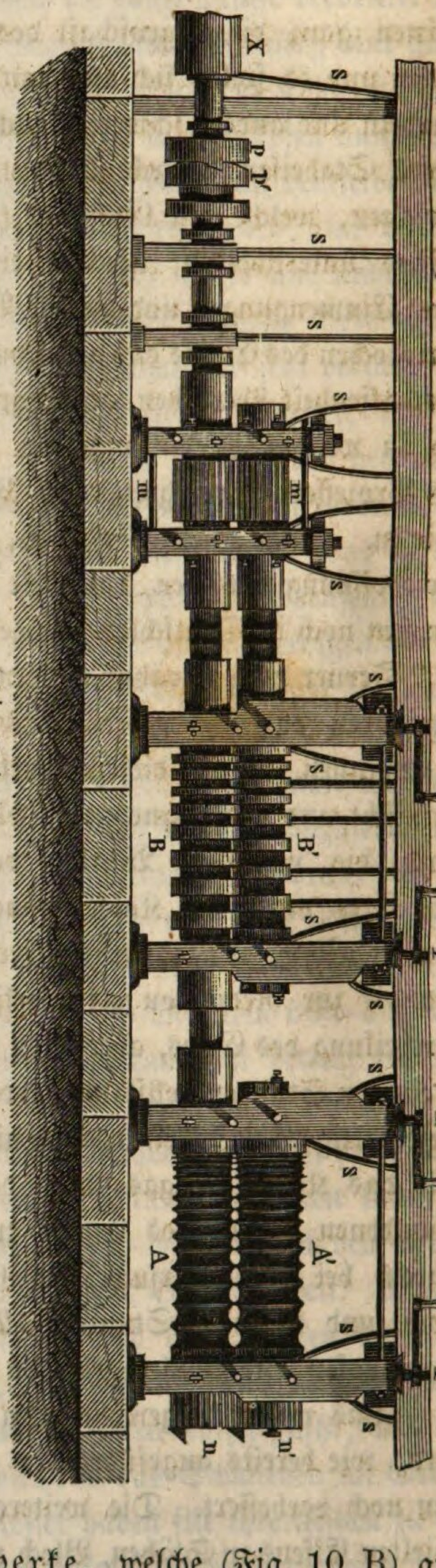


Fig. 10 A.

Die Cylinder A und A' sind für die Darstellung von Quadratstäben, die Cylinder B und B' für Flachstäbe bestimmt. Bei den ersteren nimmt man auf der Oberfläche gleichseitige Dreiecke von verschiedener Größe wahr, bei den letzteren finden sich ringförmige Erhabenheiten vor; zwischen jenen sind quadratische Oeffnungen. Die durch den Hammer in die geeignete Form versetzten glühenden Eisenstäbe passiren nun immer kleinere Oeffnungen des Walzwerkes und werden verdünnt und gestreckt. Zur Herstellung runder Stäbe haben die Walzen rinnenförmige Vertiefungen, und für sehr dünne Stäbe benutzt man die sogenannten Schneidewerke, welche (Fig. 10 B) aus abwechselnd größeren und kleineren, verstählten Scheiben, die auf eisernen Walzen fest eingekeilt sind, bestehen. Um Tafeln und Eisenblech (Schwarzblech) zu erzielen, müssen hingegen die Walzen platt sein. Bei letzteren

sind zwei Paare Walzen vorhanden, von denen das zweite Paar sehr sorgfältig abgedreht sein muß, da dieses das Product fertig liefert. Es läßt sich nun leicht denken, daß die Tafeln zwischen den Walzen leicht spröde werden und daher müssen die Tafeln dann und wann geglüht werden. Das Ausglühen wird in besonderen Oefen bei möglichstem Ausschluß der Luft vorgenommen. Man unterscheidet nun, je nach der Form, welche das Eisen durch die Walzwerke erhalten hat, Quadrateisen mit quadratischem Durchschnitt; Flacheisen, dessen Querschnitt ein Rechteck ist, mit verschiedenem Verhältniß von Breite und Dicke; Rundeisen mit kreisförmigem Durchschnitt; Band- oder Reifeisen, die dünnste Sorte des Flacheisens; Zain- oder Krauseisen, nicht platt geschmiedetes Quadrateisen mit eingekeilten Flächen; Nageleisen, dünne vierkantige Sorten des Stabeisens.

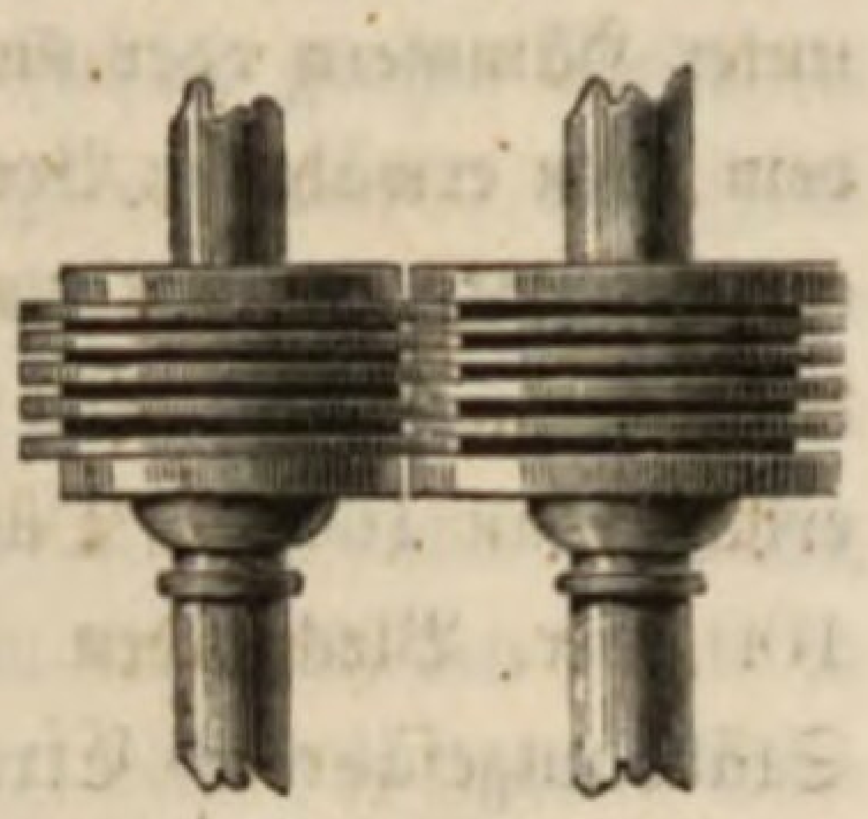


Fig. 10 B.

Blechfabrikation.

Um Eisenblech zu fabriciren, muß vor Allem ein weiches und dehnbares Eisen gewählt werden; gewöhnlich trennt man die Fabrikation der größeren von der der kleineren Bleche, da es bequemer ist, Bleche von gleicher Größe gleichzeitig anzufertigen, und weil die kleineren meistens verzinnt werden. Diese nennt man daher Weißbleche, die größeren hingegen Schwarzbleche. Um Schwarzblech herzustellen wird Flacheisen, so wie es aus den Walzen herauskommt, vermittelst der Blechscheere in Stäben (Stürze) zerschnitten und diese werden nach dem Erhitzen in einem Flammenofen zwischen platten Walzen gestreckt. Die Stürze werden nun in ein Gemenge von feinem Thon, Kreide, Kohlenstaub mit Wasser getaucht, geglüht und zu 4—6 auf einmal unter die Schichtwalzen gesteckt und dadurch gestreckt. Man läßt sie viermal durch die Walze gehen, wobei nach jedesmaligem Durchgange die Walzen enger zusammengeschraubt werden, bevor aber die Stürzen unter die Walze kommen, muß der Glühspan abgeschlagen werden, damit er sich nicht eindrücke, widrigenfalls er schwer wegzubringen ist. Das Glühen wird in Flammenöfen vorgenommen, jedoch sollen die Backofen ähnlichen Glühöfen vorzuziehen sein. — Wenn die Arbeit gut von Statten geht, so müssen 100 Centner Stäbe oder Flacheisen 72 Centner Blech und höchstens 22 Ctr. kurze Enden und Abschnitzel erfolgen; der Abbrand darf nur 6 Ctr. betragen und für 1 Ctr. Blech rechnet man 4—5 Ctr. Steinkohlen.

In früherer Zeit pflegte man das Eisenblech nur durch Hämmern darzustellen und in einigen Gegenden wird das geschlagene Blech noch fabricirt. Es ist leicht einleuchtend, daß ein solches Blech nicht gleichmäßig gewonnen

werden kann, aber dennoch wird es dem Walzenbleche für manche Zwecke z. B. für Dampfkessel vorgezogen. Zur Darstellung des Weißblechs sind kleinere sehr sorgfältig gearbeitete Bleche erforderlich, welche man theils unter Hämmern oder unter Walzwerken anfertigt. Sie werden ebenfalls in dem oben erwähnten Brei von Thon, Kreide, Kohlenstaub, in Wasser getaucht, angewärmt, gewalzt und beschnitten. Das so erhaltene Eisenblech heißt dann Dünneisen. Bei ausgeschlagenem oder ausgeschmiedetem Dünneisen erhält man 46 Ctr. Dünneisen und eben so viel Enden, Abschnitte rc. aus 100 Ctr. Blechstäben. Bei Anwendung von Walzen liefern 100 Ctr. Stäbe ungefähr 50 Ctr. Dünneisen und man hat auf den Ctr. Dünneisen etwa 4 Cubikfuß Steinkohlen zu rechnen.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltenen Dünneisen werden nun, um sie vom Glühspan zu befreien, d. h. oxydfrei zu machen, gebeizt, wozu als Beize gewöhnlich Roggenschrotmaische d. h. ein Roggenschrot, welches in Wasser vertheilt wurde, und in welchem man durch Sauerteig eine Gährung erzeugte. In diesem Sauerwasser läßt man sie zuerst in schwächerem, dann in stärkerem und dann wieder in schwächerem, etwa 4 Tage stehen, worauf sie blank gescheuert werden, um dann das Verzinnen vorzunehmen; oder die Dünneisen werden einige Minuten in verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure getaucht. Alsdann erhitzt man sie im Glühofen bis zum Rothglühen und läßt sie, um sie zu ebenen, zwischen gut polirten Walzen d. h. Polirwalzen hindurch gehen, taucht sie dann in sauer gewordenes Kleienwasser etwa 12 bis 20 Stunden lang und endlich einige Minuten in ein warmes Gemisch von verdünnter Schwefelsäure oder auch in verdünnte Schwefelsäure allein, spült sie mit reinem Wasser ab und trocknet sie indem man sie mit Kleie abreibt.

Die Dünneisen sind nun zum Verzinnen fertig und diese Operation wird in folgender Weise vorgenommen. Die Bleche werden in große Kästen eingetaucht, in denen sich geschmolzener Talg befindet, welcher die Oxydation verhindert. Alsdann werden sie in einen Kasten gebracht, welcher geschmolzenes Zinn enthält, in welchem man sie $1^1/_2$ Stunden lang läßt, womit die erste Verzinnung oder das sogenannte Einbrennen geschehen ist, man zieht die Bleche dann einzeln heraus und läßt sie auf einem eisernen Gitter abtrocknen. Hierauf bringt man sie in eine zweite Pfanne mit geschmolzenem Zinn, welche in zwei Räume getheilt ist. In dem einen Raum verweilen sie nur so lange bis das anhängende Zinn abgeschmolzen ist, sie werden dann einzeln herausgenommen mit einem Wergpausche abgerieben und nochmals in den kleinern Raum der Pfanne eingetaucht und nach dem Herausziehen in eine Talgpfanne eingesetzt. Anstatt des Abreibens mittelst eines Wergpausches, pflegt man auch wohl zur Entfernung des überschüssigen

Zinns Bürsten und Ruthen zu benutzen. Die letzte Operation ist das Abwischen des anhängenden Talgs, welches mittelst Lappen trockner Sägespäne und mit Hülfe von Kalkpulver, oder auch Kleie ausgeführt wird.

Da die auf diese Weise verzinnten Bleche den Fehler großer Weichheit und Leichtflüssigkeit haben, so soll man, um dieses zu vermeiden, das Zinn mit $^1/_{16}$ Nickel legiren. Der dadurch erhöhte Preis soll dadurch ausgeglichen werden, daß man in diesem Falle weniger Zinn nöthig hat.

Das Zinn bildet auf dem Weißblech nicht etwa eine besondere Schicht, sondern zieht sich bei dem langen Verweilen in dem ersten Kasten so tief in dasselbe hinein, daß eine förmliche Legirung entsteht. Nur das spätere Eintauchen liefert einen dünnen Ueberzug von reinem Zinn. Um übrigens gutes Weißblech zu erhalten, ist durchaus nöthig, daß die Bleche ganz blank gebeizt und gescheuert werden und daß ihre Oberfläche von allem Glühspan durch Polirwalzen befreit werden, so wie, daß zum spätern Eintauchen das reinste und feinste Zinn genommen werde.

Soll das Weißblech, wie es früher sehr beliebt war, moirirt werden, so wird es mit einer sauren Flüssigkeit, welche aus 2 Theilen Salzsäure, 1 Thl. Salpetersäure und 3 Thl. Wasser zusammengesetzt, geätzt und endlich abgespült. Die daraus gefertigten Gegenstände müssen, weil die Aetzung an der Luft leicht anläuft, mit einem Lack überzogen werden.

Drahtfabrikation.

Um das Eisen in die Länge zu ziehen, d. h. um Draht daraus zu verfertigen, wird gewöhnlich ein zähes, etwas hartes, aber festes Eisen erfordert; ein rothbrüchiges, schlecht flüssiges Eisen ist zu verwerfen, wiewohl ein geringer Grad von Rothbruch weniger nachtheilig ist, als Kaltbruch. — Ein guter Draht muß auf dem Bruch eine helle Farbe haben und zackig sein. Die Operation des Drahtziehens ist eine sehr einfache; früher benutzte man dazu Zangen, mit deren Hülfe man das Eisen durch Löcher zu Draht zog; jetzt wendet man zur Herstellung der gröberen Sorten Walzwerke, für die feineren Sorten Ziehscheiben an.

Die Walzwerke dienen nur für die dickern Drahtsorten, bis etwa $^1/_4$ Zoll. Ein dazu benutztes Walzwerk hat drei Walzen mit corespondirenden runden Einschnitten, welche sich 225—250 mal in der Minute umdrehen, damit man von einer Dicke den Draht unter derselben so weit fertigen kann, als es hier möglich ist, so daß schon binnen $^3/_4$ Minuten ein Stab von 1 Quadrat Zoll Stärke zu Drath von $4^1/_2$ bis $4^3/_4$ Linien im Durchmesser umgewandelt wird, wobei die Länge desselben um das 16—18 fache zugenommen hat. Das Ausglühen vor dem Walzen geschieht in eisernen Muffeln, damit die Stäbe nicht Glühspan ansetzen.

Der durch die Walzwerke erhaltene etwa $^3/_4$ Linien dicke Draht wird, um ihn feiner herzustellen, gebunden und in großen cylinderförmigen eisernen Töpfen ausgeglüht und kommt nun auf die Haspel A. (Figur 11) Das

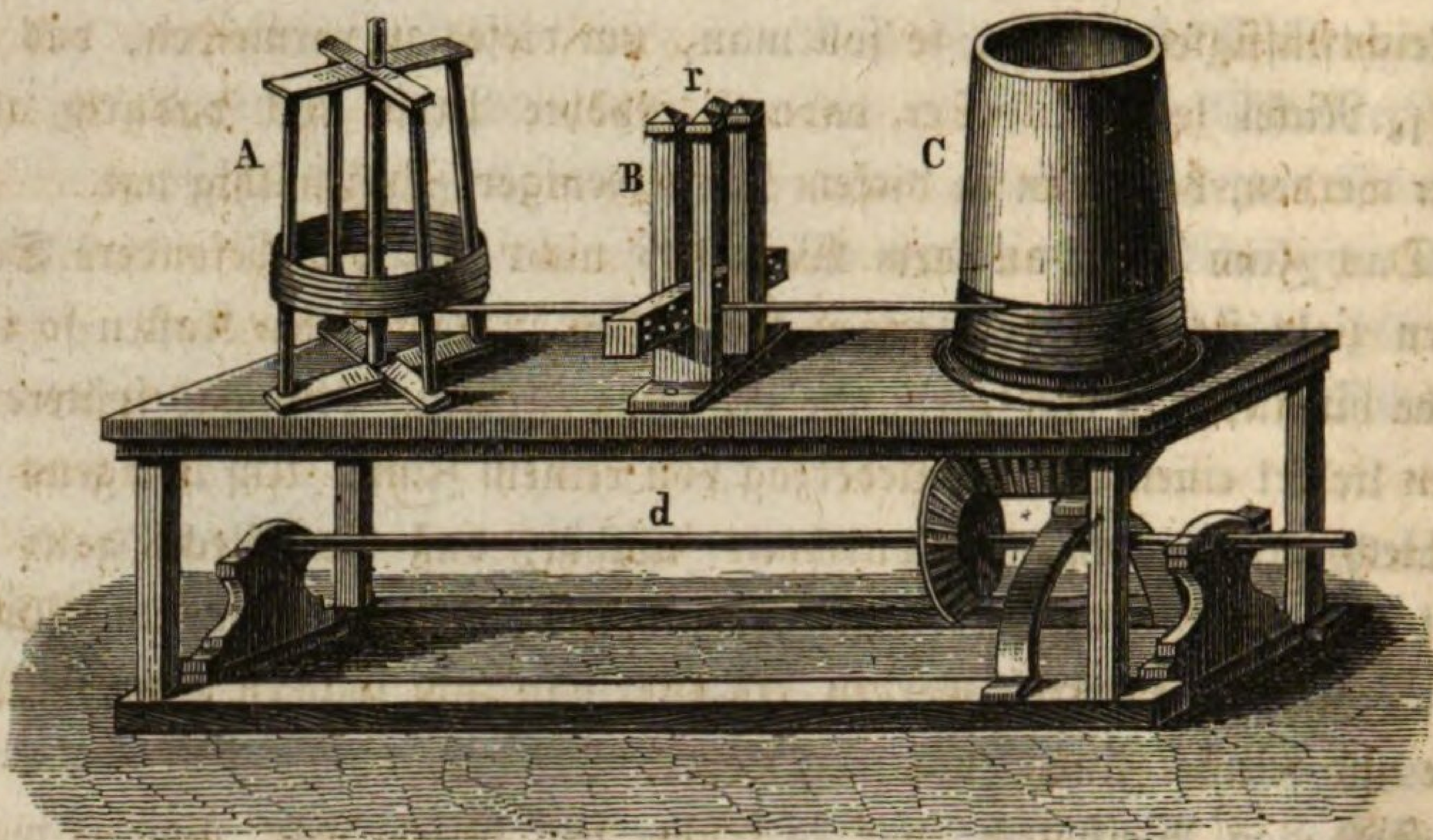


Fig. 11.

vordere Ende des Drahts steckt man durch das passende Loch des Zieheisens B, dessen Durchmesser etwas kleiner ist, als der des Drahts, und befestigt ihn dann auf der Trommel C, der sogenannten Ziehscheibe, welche mittelst Wasserkraft, durch die horizontale Welle d mittelst ineinander greifender Räder in Bewegung gesetzt, den Draht hindurchzieht. Das Zieheisen ist in dem Ständer r verschiebbar, so daß der Draht stets horizontal erhalten werden kann. Die Gestalt der Ziehlöcher ist jedoch für den Draht von ziemlicher Bedeutung; sie müssen völlig kreisförmig und möglichst platt sein; man macht sie gewöhnlich trichterförmig. Die Zieheisen bestehen aus Stahl; zum Ziehen feiner Dräthe setzt man auch wohl gebohrte Edelsteine an die Stelle der Zieheisen. Der Draht wird nun wiederum von der Trommel auf die Haspel gebracht, und dann durch kleinere Löcher gezogen; da aber der Draht beim Durchziehen durch das Zieheisen spröde und hart wird, so muß derselbe wiederholt schwach ausgeglüht werden, wodurch er die erforderliche Zähigkeit und Weichheit erlangt. Das Glühen veranlaßt aber, wenn die eisernen Töpfe nicht ganz dicht verschlossen sind, die Bildung von Oxyd auf der Oberfläche des Drahts, welches vor dem wiederholten Ziehen durch Beizen mit verdünnter Schwefelsäure sorgfältig entfernt werden muß. Setzt man der verdünnten Schwefelsäure etwas Kupfervitriol hinzu, so wird das Ziehen durch die in Folge dessen gebildete dünne Kupferschicht, wesentlich erleichtert. Nach dem Beizen wird der Draht zur Sättigung der anhaftenden Schwefelsäure in Kalkbrei getaucht, getrocknet und dann gewaschen. Die Drahtwäsche wird gewöhnlich mit dem Drahtziehen verbunden, indem dieselbe durch das

über das Wasserrad strömende Wasser besorgt wird. — Der dünnste Eisendraht, welcher im Handel vorkommt, hat einen Durchmesser von $^1/_{166}$ Zoll. Die vielfältigsten Benutzungen des Drahts sind allgemein bekannt und es ließe sich eine ganze Reihe von Anwendungen aufzählen. Besonders bemerkungswerth ist aber die Verfertigung von Drahtseilen, welche aus Eisendrähten ebenso geflochten werden, wie die Taue aus Hanffäden, die vielfach an die Stelle der Hanfseile und eisernen Ketten getreten sind, so daß man sie z. B. häufig in Bergwerken und auch anstatt der Ketten bei Kettenbrücken anwendet, und solche dann als Drahtbrücken zu bezeichnen sind.

Eigenschaften des Stabeisens. Zur besondern Charakteristik eines guten und schlechten Schmiede- oder Stabeisens mag bemerkt werden, daß dasselbe von licht-grauer Farbe einen körnigen oder zackigen Bruch hat, welcher nach sorgfältigem Ausschmieden, namentlich in dünnen Stücken, sehnig werden kann. Da aber, wo es der Luft ausgesetzt ist, zieht sich die Farbe in's Eisenschwarze. Je stärker der Metallglanz bei graulich-weißer Farbe und je schwächer bei sehr lichter Farbe derselbe ist, desto besser ist das Eisen; spielt die Farbe bei sehr starkem Glanz ins Bläuliche, so ist das Eisen verbrannt; ist die Farbe weiß bei sehr starkem Glanz so ist es kaltbrüchig. Bei solchem Eisen finden sich viele kantige Körner, welche gröber oder feiner sind, und auf dem Bruch ein flaches schuppiges Ansehen haben, während bei verbranntem Eisen die Körner mehr schieferig sind.

Kaltbrüchig nennt man nämlich ein solches Eisen, welches sich glühend verarbeiten läßt, aber beim Erkalten wenn es gebogen wird, bricht. Sind die Körner kantig und mit Sehnen untermischt, so ist das Eisen roh, schlecht gefrischt und man nennt es daher, wenn es sehr lange Sehnen zeigt, rothbrüchig. Ein solches Eisen läßt sich zwar gut schweißen, aber bei abnehmender Temperatur, namentlich wenn diese bis zur Rothglühhitze herabsinkt, bekommt es Risse und Sprünge. Diese nachtheilige Eigenschaft wird durch einen Gehalt an Schwefel und Arsenik, sowie auch Kupfer dem Eisen ertheilt; — Schwefel bewirkt diesen Nachtheil in der geringsten Menge. Der Kaltbruch wird namentlich durch einen Gehalt an Phosphor bedingt, jedoch sollen 0,9% Phosphor dem Eisen unschädlich, dagegen $^3/_4$ bis 1% das Eisen sehr brüchig machen. Auch ein Gehalt an Zink und Spießglanz machen das Eisen ebenfalls kaltbrüchig. Ist Kiesel dem Eisen beigemengt, so ist es hart und mürbe, (faulbrüchig); 0,37% Kiesel können die Festigkeit des Eisens schon außerordentlich vermindern. Der Rothbruch rührt von schlechtem Frischen her; durch einen Gehalt an Calcium, welcher daher rührt, wenn beim Frischen zu viel kohlensaurer Kalk hinzugesetzt wurde, verliert das Eisen an Schweißbarkeit d. h. es wird hadrig.

Das Stabeisen besitzt die Eigenthümlichkeit, daß es im glühenden Zustande in kaltes Wasser getaucht, nicht spröde wird, sondern noch schmiedbar ist. Ein gutes Stabeisen muß sich sowohl kalt als heiß gut schmieden, lassen und, wie erwähnt, zu sehr dünnem Draht ausgezogen, so wie zu dünnen Blättchen ausgeplattet werden können. Es ist weit schwerer schmelzbar, als Roheisen; gut gehämmertes englisches Stabeisen schmilzt bei 1600° C., während graues Roheisen bei 1200°, weißes bei 1050°, Stahl bei 13 bis 1400° schmilzt. Das spec. Gew. ist durchschnittlich 7,6; jedoch wird dasselbe durch Ausstrecken zu Blech und Ausziehen zu Draht erhöht; die Krystallform des Eisens ist durch starke Erschütterungen, Stöße u. s. w. sehr undeutlich, aber im Grunde genommen der Würfel. Das Stabeisen enthält stets noch Kohlenstoff, und zwar 0,1 bis 0,5 oder 0,6%; denn ganz kohlefreies Eisen läßt sich, wie erwähnt, nur durch Reduction des Eisenoxydes mittelst Wasserstoffgas erhalten. Außerdem enthält das Stabeisen auch einige fremde Beimengungen, wie folgende Analysen beweisen.

	Nro. I.	Nro. II.	Nro. III.
Kohlenstoff	0,66	0,41	0,24
Kiesel	Spur	0,08	0,03
Phosphor	—	—	—
Arsen	—	0,40	Spur
Kupfer	0,05	—	—
Mangan	0,29	0,04	Spur

NB. Das übrige an 100 Theilen Fehlende ist natürlich Eisen. Nro. I. Stabeisen vom Mägdesprung am Harz. Nro. II. Englisches Stabeisen aus Süd-Wales. Nro. III. Schwedisches Stabeisen.

Eisen, welches zuviel Phosphor enthält, soll davon befreit werden, wenn man während des Puddelns in das geschmolzene Eisen ein Gemenge $1^3/_4$ Theile Braunstein, $3^3/_4$ Theile Kochsalz und $^2/_3$ Theile Töpferthon einträgt.

Hinsichtlich des gebundenen Kohlenstoffgehalts mag noch bemerkt werden, daß ein Schmiedeeisen, welches aus verschiedenen Roheisensorten vom Mägdesprung gefrischt wurde, folgende Resultate lieferte.

	Nro. I.	Nro. II.	Nro. III.
Gebundener Kohlenstoff	0,104	0,237	0,660
Eingemengter Kohlenstoff	0,220	0,260	Spur*)

*) Anmerkung. Die Roheisenproduction betrug im Jahre 1848 im preußischen Staate 2,112036, (an Gußwaaren aus dem Erze 374,467 Ctr.) 1845 für Großbritannien 1,330000 Tonnen.

Prüfung des Eisens auf Reinheit oder Verunreinigung.

Die Verunreinigungen, welche sich im Gußeisen vorfinden, sind im Schmiedeeisen, wie vorstehende Analysen zeigen, nur in geringer Menge oder gar nicht enthalten und dürfen aus erwähnten Gründen, höchstens nur zu Spuren in dem Schmiedeeisen enthalten sein. Da aber bei dem Roheisen der Art und Weise der Erkennung der Verunreinigungen nicht gedacht worden ist, da auch einzelne Bestandtheile sich noch im Schmiedeeisen finden und es nicht allein darauf ankömmt, die Gegenwart der fremden Beimengungen nachzuweisen, sondern auch die Quantität der hauptsächlichsten Verunreinigungen zu bestimmen, so ist, um Wiederholungen zu vermeiden, deshalb erst hier die Rede davon.

Schwefel läßt sich in einer Lösung des Eisens in Salpetersäure nachweisen, indem man die Lösung mit etwas salpetersaurer Baryterde oder Chlorbarium versetzt, wodurch, im Fall daß Schwefel (nun durch Salpetersäure in Schwefelsäure verwandelt) vorhanden war, ein weißer Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde erfolgt. Enthält, wie es zuweilen der Fall ist, das Eisen Kupfer, so wird ein Ueberschuß von Aetzammoniak die salpetersaure Lösung schön (lasurblau) blau gefärbt werden.

Arsen wird in den geringsten Mengen durch die Wasserstoffprobe (nach Marsh) entdeckt (siehe hierüber beim Wasserstoff und Arsen). Im Gußeisen finden sich nun namentlich Kohlenstoff, Kiesel und Phosphor, von denen der erstere in verdünnter kalter Salpetersäure nicht viel löslich ist und sich beim Lösen der Metalle im Rückstande als eine braune oder schwarze lockere, entzündliche Masse vorfindet. Wird Eisen, welches diese Substanzen enthält, in Königswasser gelöst, so bleibt nur ein kleiner Rückstand, welcher aus einem Theil der Kieselsäure und Graphit besteht. Die Lösung enthält den andern Theil der Kieselsäure und den Phosphor (als Phosphorsäure). Man dampft ein, ohne von dem Rückstand abfiltrirt zu haben, bis zur Trockne, und übergießt denselben mit verdünnter Salzsäure, wobei alle Kieselsäure mit dem Graphit ungelöst bleibt. Durch Filtriren und Glühen

---

1841 für Oesterreich 2,556770 Ctr.
1843 für Frankreich 4,226220 Ctr.

Die Stabeisenproduction betrug im Jahre 1848 im preußischen Staate 2,248480 Ctr.
1827 für Großbritannien 338000 Tonnen.
1843 für Frankreich 3,084450 Ctr.
1845 für Schweden 2,260000 Ctr.
1848 für Rußland 2,707193 Ctr.
1841 für Oesterreich 1,375659 Ctr.

Die Eisenproduction hat sich wohl aber überall von Jahr zu Jahr vermehrt.

des Rückstandes auf dem Filtrum gewinnt man die Kieselsäure, während der Graphit bei Luftzutritt verbrennt.

Zur Kontrole wird in das Oehr eines Platindraths eine Sodaperle geblasen; die Kieselsäure, darin aufgenommen, wird zu einem ganz klaren farblosen, auch nach der Abkühlung unverändert bleibenden Glase gelöst.

Man fällt die abfiltrirte Lösung des Eisens mit kohlensaurem Natron, unter Vermeidung eines Ueberschusses, filtrirt, trocknet und glüht das Phosphorsäure-haltende Eisenoxydhydrat mit der vierfachen Menge kohlensauren Natrons. Die Phosphorsäure geht an das Natron; durch Auswaschen und Filtriren erhält man sie in Lösung; man setzt der Lösung Salzsäure zu, um das kohlensaure Natron zu zerlegen und fällt mit einer Lösung von Bittersalz, unter Zufügen von etwas Salmiak, die Phosphorsäure als phosphorsaure Talkerde. Einfacher ist indessen, für den Nachweis der Phosphorsäure, etwa zu Gebote stehendes molybdänsaures Ammoniak zu nehmen. Man verdünnt zu dem Ende die abfiltrirte Lösung des Eisens mit Wasser, damit die Eisenfarbe mehr verschwinde; setzt dann etwas von dem weißen pulverförmigen molybdänsauren Ammoniak zu einer kleinen Probe der Lösung und kocht diese Probe. Ist Phosphorsäure zugegen, so wird sich nach einiger Zeit ein stark gelbgefärbter Niederschlag ausscheiden. — Da das Eisen in Königswasser gelöst wurde, so ist ein weiterer Zusatz von Salpetersäure, die sonst bei dieser Probe erforderlich, nicht nöthig.

Von größerer Wichtigkeit ist jedoch für den Techniker, jene Verunreinigungen, ihrer Menge nach, zu bestimmen, da sie in ganz geringer Menge selten fehlen und nicht nachtheilig sind. Derartige Bestimmungen erfordern aber wissenschaftliche Genauigkeit und entsprechende Apparate, die dem Techniker oftmals nicht zu Gebote stehen. Dennoch mag die Bestimmung derselben hier erwähnt werden. Schmiedeeisen, weiches Gußeisen, so wie auch ungehärteter Stahl werden zur Untersuchung in Feilspäne oder Drehspäne verwandelt. Hartes Gußeisen wird in einem Mörser zerstoßen.

Zur Bestimmung des Schwefels verfährt man am einfachsten, wenn man eine gewogene größere Menge Eisen in Königswasser löst und aus der verdünnten Lösung die gebildete Schwefelsäure durch Chlorbarium fällt; den auf diese Weise gebildeten schwefelsauren Baryt auswäscht, trocknet und wägt. Aus dem gefällten schwefelsauren Baryt läßt sich dann leicht der Gehalt an Schwefel berechnen, wenn man berücksichtigt, daß 100 Thl. schwefelsaurer Baryt 13,71 Schwefel enthalten. Annährungsweise läßt sich der Schwefelgehalt bestimmen, wenn man Eisen in verdünnter Schwefelsäure auflöst und den sich dabei entwickelnden Schwefelwasserstoff in eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd leitet. Das dadurch gefällte Schwefelblei wird auf einem gewogenen Filtrum gesammelt, mit heißem destillirtem

Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. — Je 119,7 Gewichtstheile des trocknen Niederschlags entsprechen 6 Gewichtstheilen Schwefel.

Den ganzen Gehalt an Kohlenstoff findet man, wenn man das sehr fein gefeilte Eisen in einem Porzellanschiffchen in einem langsamen Strom von reinem Sauerstoffgas verbrennt und das sich bildende Kohlensäuregas in einem gewogenen Kaliapparat verdichtet (nach der Art der organischen Elementaranalyse; siehe diese). Eine andere Menge Eisenfeile wird in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, wobei der chemisch gebundene Kohlenstoff als Kohlenwasserstoff fortgeht, während der als Graphit beigemengte zurückbleibt. Hierbei kann man zugleich, nach oben angegebener Weise, den Schwefel durch das sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas bestimmen. Der in der Säure unlösliche Rückstand wird vollständig ausgewaschen, bei 200° getrocknet und wie oben in Sauerstoffgas verbrannt. Aus der Kohlensäuremenge berechnet man den Graphitgehalt. — 275 Kohlensäure enthalten 75 Kohlenstoff.

Zur Bestimmung des Kiesels löst man den Rückstand von der ersten Kohlenstoffbestimmung, welche allen Kiesel als Kieselsäure enthält, in starker Salzsäure auf, verdunstet die Lösung im Wasserbade zur Trockne, digerirt die Masse in verdünnter Salzsäure und filtrirt die Kieselsäure ab Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Lösung fällt man die Phosphorsäure mit essigsaurem Bleioxyd (Bleizuckerlösung), filtrirt, wäscht aus und glüht. Vom Gewichte des phosphorsauren Bleioxyds sind 10,5% als Phosphor zu berechnen.

Zur Bestimmung etwa vorhandenen Arseniks löst man das Eisen unter allmähligem Zusatz von Salpetersäure auf, filtrirt die Lösung von der Kohle ab, erhitzt sie mit schwefliger Säure, bis alles Chlorid in Chlorür verwandelt und alle schweflige Säure ausgetrieben ist, und sättigt sie dann mit Schwefelwasserstoffgas. Nachdem sie 24 Stunden lang damit gesättigt und verschlossen stehen geblieben ist, läßt man das Gas abdunsten und filtrirt den Niederschlag ab. — 100 Thl. Schwefelarsen enthalten 60,95 Arsen.

Die Anwendung des Schmiedeeisens ist eine so ausgedehnte und vielseitige und auf der andern Seite in die Augen springende, daß eine Aufzählung der verschiedenen Benutzung wohl nicht erwartet werden kann. Jedoch mag hervorgehoben werden, daß das Eisen sich auch mit andern Metallen legiren läßt und daß, durch diese Eigenschaft, wie aus dem früher Gesagten hervorgeht, das Eisen nachtheilige Eigenschaften erhält.

In der Heilkunde wird das Eisen in feiner Pulverform angewendet, wozu ganz feine Feilspäne benutzt werden. Um Schmiedeeisen so herzustellen, daß es in Formen gegossen werden kann und doch die Hämmerbarkeit beibehält, hat man folgendes Verfahren vorgeschlagen. Das in kleine Stücke

zertheilte Schmiedeeisen wird mit $^1/_2$—1$^0/_0$ Holzkohle, 1$^0/_0$ Braunstein und 1$^0/_0$ Salmiak in gut verschlossenen und verklebten Tiegeln bis zum Schmelzen erhitzt, und die dazu nöthige Temperatur 3 Stunden lang unterhalten, worauf das Metall in die Formen gegossen werden kann. Das fertige Gußstück läßt sich durch Hämmern weiter zurichten und ein solches Schmiedeeisen wird besonders zur Herstellung von Eisenbahnenwagenräder empfohlen.

Ueber die Bestimmung und Erkennung des Eisens siehe weiter unten.

Verbindungen des Eisens mit dem Sauerstoff (oder Oxydationsstufen desselben).

Das Eisen verbindet sich, wie schon aus der Besprechung der Gewinnung des Eisens hervorgeht, und wie wir es sehr oft Gelegenheit haben, zu beobachten, sehr leicht mit dem Sauerstoff. Mit Sicherheit kennt man jedoch nur drei Oxydationsstufen des Eisens und eine Verbindung zweier Oxydationsstufen, nämlich das Eisenoxydul, FeO, das Eisenoxyd, $Fe_2\ O_3$, das Eisenoxyduloxyd, FeO, $Fe_2\ O_3$ und die Eisensäure, FeO_3. Eine fünfte Oxydationsstufe ist das Eisensuboxyd, welches sich bildet, wenn man Eisen in der Flamme des Knallglasgebläses schmelzt.

Das **Eisenoxydul** (FeO; — in 100 Theilen 77,77 Eisen und 22,23 Sauerstoff) findet sich in der Natur nie rein, wohl aber mit Eisenoxyd verbunden als Magneteisenstein, mit Kohlensäure verbunden als Spatheisenstein und in Verbindung mit Kieselerde und Thonerde in einer großen Anzahl von Mineralien. Es bildet sich beim Auflösen in verdünnten Säuren. Es ist im reinen Zustande nur wenig bekannt; denn das in der Heilkunde angewendete Eisenoxydul ist ein Gemenge von Eisenoxydul und Kohleneisen. Uebrigens soll es als ein reines schwarzes, geruch- und geschmackloses Eisenoxydul erhalten werden, wenn man reines Eisenoxyd bei einer weit unter dem Glasschmelzpunkte liegenden Temperatur mit Wasserstoffgas behandelt.

Löst man chemisch reines schwefelsaures Eisenoxydul (Eisenvitriol) in luftfreiem Wasser auf und versetzt die Lösung mit einer luftfreien Lösung von Aetzkali, so erhält man einen weißen Niederschlag der aus Eisenoxydulhydrat besteht. Dieser Niederschlag nimmt an der Luft schnell eine schmutziggrüne und dann eine braune Farbe an, indem sich zuerst Oxydulhydrat und später Oxydhydrat bildet. Das Eisenoxydulhydrat löst sich nicht in Ammoniak, aber leicht in Säuren, mit denen es die Eisenoxydulsalze bildet, welche später Erwähnung finden werden.

Das **Eisenoxyd** ($Fe_2\ O_3$; — in 100 Thl. 70 Eisen und 30 Sauerstoff) findet sich in reichlicher Menge in der Natur, namentlich im Eisenglanz und Rotheisenstein, als Eisenoxydhydrat im Brauneisenstein, krystallisirt als

Eisenglanz; außerdem bildet es aber noch den Bestandtheil einer großen Reihe von Mineralien, in denen es am häufigsten mit Kieselsäure verbunden vorkommt.

Das krystallisirte Eisenoxyd erscheint rhomboëdrisch. Es ist eisenschwarz, in dünnen Blättchen mit dunkelrother Farbe durchscheinend und liefert zerrieben ein blutrothes Pulver; es ist nicht magnetisch, unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Säuren, aber unlöslich, wenn es zuvor geglüht wurde. — Das spec. Gew. beträgt 5,25. Glas wird durch Eisenoxyd roth gefärbt, wie es überhaupt die rothe Farbe der Ziegelsteine und vieler Mineralien bedingt; als Hydrat ist es von braunrother Farbe wie der Rost, welcher Eisenoxydhydrat ist und sich bildet, sobald Eisen einer feuchten Luft ausgesetzt wird. Das Eisenoxyd wird als Nebenproduct bei der Bereitung der Schwefelsäure, durch Glühen des Eisenvitriols erhalten und ist als solches unter dem Namen Todtenkopf (Colcothar, Englischroth), die ordinärste rothe Anstrichfarbe bekannt. Auch läßt es sich darstellen, indem man 2 Thl. Eisenvitriol mit 1 Thl. Kochsalz glüht, wodurch sich Eisenoxyd und schwefelsaures Natron bilden, indem Salzsäure in Dämpfen entweicht. Der Rückstand muß ausgewaschen werden, um das Glaubersalz vom Oxyde zu trennen. Ferner läßt es sich durch Glühen von salpetersaurem Eisenoxyd gewinnen. Als Eisenoxydhydrat erhält man es in Form eines braunrothen voluminösen Niederschlags, durch Fällen einer Auflösung mittelst kohlensaurer Alkalien oder Aetzalkalien, am zweckmäßigsten mittelst Ammoniak. Auch kann man eine Eisenvitriollösung mit kohlensaurem Natron fällen und das niedergefallene kohlensaure Eisenoxydul durch einen Zusatz von chlorsaurem Kali in Oxydhydrat verwandeln. Man löst zu dem Ende 16,6 Thl. Eisenvitriol und auf der andern Seite krystallisirtes kohlensaures Natron in heißem Wasser auf, mengt beide Lösungen, erhitzt zum Kochen und setzt eine Lösung von 1,3 Thl. chlorsaurem Kali hinzu. Der entstandene Niederschlag wäscht sich leicht aus und enthält bei 100° getrocknet 1 M.-G. Wasser. Mit Säuren bildet das Eisenoxyd, Eisenoxydsalze, welche in wasserhaltigem Zustande meistens eine gelbe oder gelbrothe Farbe besitzen, welche sie auch meistens ihren Lösungen mittheilen. Die auflöslichen Salze verhalten sich gegen blaues Lackmuspapier als starksaure.

Anwendung des Eisenoxyds.

Die Anwendung dieser Oxydationsstufe ist eine sehr ausgedehnte, z. B. in der Oel-, Glas-, Porzellan-, Emailmalerei und den verwandten Zweigen; dient zum Poliren von Stahl, Glas, harten Steinen, Gold und Silber. Zu letzterem Zwecke bedient man sich theils des Blutsteins, welcher gehörig hergerichtet als Polirmittel für Instrumente dient, theils des rothen Eisen-

oxydes, welches, wenn es nicht rein angefertigt wurde, geschlämmt werden muß. Als Polirmittel für Glas und Metalle ist besonders das beim Glühen des kleesauren Eisenoxyduls (durch Fällung einer Eisenvitriollösung mittelst Oxalsäure gewonnen) zurückbleibende Eisenroth (Eisenoxyd) geeignet.

Ferner benutzt man das Eisenoxyd zum Belegen der Streichriemen für Rasirmesser, zum Anstrich von Holzwerk, Mauerwerk ꝛc.

Auch in der Heilkunde wird es angewendet und wird für diesen Zweck durch Fällen einer Eisenvitriollösung mittelst kohlensauren Natrons dargestellt, wofür obige Vorschrift gegeben worden ist; jedoch besteht das unter dem Namen „braunes Eisenoxyd" in den Apotheken vorräthige Präparat meistens aus Eisenoxydhydrat nebst etwas kohlensaurem Eisenoxydul. Das in Wasser vertheilte gut ausgewaschene Eisenoxydhydrat wird, wie auch beim Arsenik erwähnt werden wird, als Mittel gegen Arsenikvergiftungen angewendet. Zur Darstellung desselben löst man 6 Loth reinen Eisenvitriol in Wasser auf und setzt der Lösung 1 Loth Schwefelsäure hinzu, verwandelt, nach dem Erhitzen, das Eisenoxydul durch Salpetersäure in Eisenoxyd, fällt hierauf durch Aetzammoniak oder kohlensaures Natron, löst den Niederschlag mit Wasser, durch öfteres Uebergießen und Absetzen aus und giebt endlich dem schlammigen Eisenoxydhydrate noch soviel Wasser hinzu, daß ein Pfund der fraglichen Flüssigkeit erhalten wird. Aber man kann auch Eisenchlorid mit Ammoniakflüssigkeit zu eben demselben Zweck verwenden.

Eisenoxyduloxyd (FeO, Fe_2O_3; — in 100 Thl. 72,41 Eisen, 27,59 Sauerstoff oder 68,96 Eisenoxyd und 31,04 Eisenoxydul) findet sich, wie uns bereits bekannt geworden ist, in Oktaëdern krystallisirt, als Magneteisenstein und bildet sich beim Verbrennen des Eisens in Sauerstoff, oder wenn Wasserdämpfe über glühendes Eisen geleitet werden, oder auch, wie bei der Eisengewinnung erwähnt worden ist, beim Glühen des Eisens im Kohlenfeuer durch Gebläseluft, und erscheint als eine eisenschwarze schuppige Masse. Die Verbindung ist magnetisch und geht beim Zutritt der Luft erhitzt, in Eisenoxyd über. Das spec. Gew. des Magneteisens ist = 5,09, das des Eisenhammerschlags 5,48. Letzterer enthält in der äußeren Schicht, wenn er eine etwas dickere Masse bildet, mehr Sauerstoff als in der inneren. Man fand bei einer Untersuchung, daß die innere Schicht desselben, aus 72,92 Eisenoxydul und 27,08 Eisenoxyd bestehend, der Zusammensetzung $6\,FeO$, Fe_2O_3 entspricht. Die äußere Schicht, welche mehr vom Magnet angezogen wurde, enthielt in 100 Thl. 64,23 Eisenoxydul und 35,77 Eisenoxyd, wofür die Formel $4\,FeO$, Fe_2O_3 aufgestellt wurde. Die Zusammensetzung des Glühspans ist demnach keine bestimmte.

Als Hydrat erhält man das Eisenoxyduloxyd, indem man Eisenoxydhydrat mit metallischem Eisen in Wasser kocht, oder eine Eisenoxyduloxydlösung mit Kali oder Ammoniak fällt.

Was die Anwendung des Hammerschlags anbetrifft, so wird derselbe, wie erwähnt, beim Frischen des Eisens, ferner zum Putzen von Eisen und zum Adouciren von Roheisen verwendet.

Einen vorzüglichen Eisenkitt erhält man aus 50 Thl. Eisenfeilspänen, 1 Thl. Schwefel und 2 Thl. Salmiak, wenn man diese Substanzen mit Essig mengt.

Ein Brei von Eisenfeilspänen und Essig oder stark verdünnter Schwefelsäure von 1,018 liefert einen Steinkitt für Wasserbehälter, welcher in die Fugen gestrichen, bald steinhart wird. Hierbei ist wahrscheinlich Eisenoxyduloxyd das sich bildende Cement.

Eisensäure FeO_3; — in 100 Thl. 53,8 Eisen und 46,2 Sauerstoff. Diese Säure ist im ungebundenen Zustande noch nicht dargestellt worden. In Verbindung mit Kali läßt sie sich jedoch auf verschiedene Weise erhalten. Wird ein inniges Gemenge von 1 Thl. höchst feiner Eisenfeilspäne und 2 Theilen getrocknetem Salpeter in einem eisernen Tiegel geglüht, so wird nach einer stürmischen Verpuffung des Gemenges der Sauerstoff der Salpetersäure das Eisen zu Eisensäure oxydirt haben, welche mit dem Kali des Salpeters eisensaures Kali bildet. Wird die Masse mit Wasser ausgezogen, so erhält man eine schöne rothe Lösung desselben. Ferner stellt man das eisensaure Kali dar, wenn Eisenoxydhydrat in starker Kalilauge vertheilt und in die Flüssigkeit Chlorgas hineingeleitet wird. Auch durch den elektrischen Strom kann die Verbindung erhalten werden, wenn man diesen, durch starke Kalilauge leitet und Gußeisen zum positiven Leiter anwendet. Auf ähnliche Weise erhält man eisensaures Natron.

Erkennung des Eisens, d. h. der Oxydationsstufen desselben und Bestimmung des Eisengehalts für technische Zwecke.

Bringt man Eisenverbindungen in einer Phosphorsalzperle vor das Löthrohr, so wird dieselbe in der inneren Flamme grünlich, in der äußern aber braunroth gefärbt werden. Sämmtliche Färbungen verschwinden aber beim Erkalten gänzlich oder größtentheils und dies ist ein besonderes Kennzeichen für Eisen. Eine Boraxperle verhält sich ebenso. Mengt man ferner die zu untersuchende Substanz mit trockner Soda und glüht dieses Gemenge auf der Kohle vor dem Löthrohr, so bleibt nach dem Abschlämmen ein schwarzes metallisches Pulver zurück, welches vom Magnet angezogen wird. Auf nassem Wege erkennt man das Eisenoxydul, wenn dessen Lösung

oder vielmehr die seiner Salze gänzlich oxydfrei ist, vorzugsweise dadurch, daß gelbes Blutlaugensalz einen weißen, später blau werdenden, rothes Blutlaugensalz aber sogleich einen dunkelblauen Niederschlag von Berlinerblau hervorbringt. Ammoniak und Kali erzeugen ferner einen weißen, bald in's Schmutziggrüne übergehenden, nach kurzer Zeit durch Aufnahme von Sauerstoff, aus der Luft, braun werdenden Niederschlag, welcher im Anfange Eisenoxydulhydrat, später aber Eisenoxydhydrat geworden ist. Schwefelammonium erzeugt einen schwarzen Niederschlag. Eisenoxyd wird in seinen Verbindungen hauptsächlich dadurch erkannt, daß gelbes Blutlaugensalz sogleich einen prächtig blauen Niederschlag von Berlinerblau und Schwefelcyankalium eine schöne blutrothe Färbung hervorruft. Kali und Ammoniak bewirken dicke rothbraune Niederschläge von Eisenoxydhydrat. Schwefelammonium fällt schwarz, Galäpfelaufguß blauschwarz.

Bestimmung des Eisens. Um den Gehalt an Eisen in seinen Erzen zu bestimmen, kann man sowohl auf trocknem Wege d. h. durch die Eisenschmelzprobe, als auch ohne umständliche Analyse auf nassem Wege zum Ziele gelangen.

Um die Eisenschmelzprobe auszuführen, wird das fein geriebene abgewogene Eisenerz geröstet oder ungeröstet mit calcinirtem Borax vermischt und das Gemenge in einem verschlossenen Kohlentiegel eine Stunde lang der heftigsten Hitze eines gut ziehenden Ofens ausgesetzt. Die zu wählende Menge von Borax wechselt je nach der Natur des Eisenerzes. Je mehr fremde Beimengungen es enthält, um so mehr Borax muß genommen werden; auf 10 Thl. oder 10 Gramme Eisenerz hat man als geringste Menge 3 Thl. oder 3 Gramme, als größte Menge 10 Thl. oder 10 Gramme Borax zu nehmen. Bei einer gut ausgeführten Probe findet sich alles metallische Eisen des Erzes zu einer Masse von Gußeisen zusammengeflossen, welche alsdann gewogen wird. Der Borax bildet nämlich mit der Bergart eine glasartige Schlacke, welche indessen auch eine kleine Menge von Eisenoxydul einschließt, aber dieses wird dadurch ausgeglichen, daß die erhaltene, metallische Masse nicht reines Eisen, sondern kohlenstoffhaltiges Eisen ist.

Als Mittel zum Verschlacken der Bergart kann man übrigens anstatt des Borax auch Zuschläge nehmen, wie man sie beim Hüttenprozeß anwendet, z. B. bei quarziger Bergart, Kreide und Thon. Für sehr reiche Erze ist ein Zuschlag von 10% Flußspath und 10% calcinirtem Borax; für ärmere Erze ein Zuschlag von 25% Flußspath und 25% Kalk zu empfehlen und sehr armen Erzen noch ein Zusatz von 10% Borax hinzuzufügen. Als Kennzeichen einer gut gelungenen Probe kann eine gut geflossene Schlacke, welche

eine lichte oder lichtgraue Farbe besitzt und frei von Eisenkörnern ist, angesehen werden.*)

Um den Eisengehalt in Eisenerzen auf nassem Wege, ohne umständliche Analyse, mit großer Genauigkeit zu bestimmen, benutzt man eine Lösung von übermangansaurem Kali (Chamäleonlösung; siehe diese). Die Methode beruht darauf, daß man bestimmt, wieviel Maßtheile einer solchen Lösung von gekanntem Gehalt, durch die Eisenoxydullösung einer bestimmten Menge Eisenerz entfärbt werden. 1 M.-G. = 1,980 Gramm krystallisirtes übermangansaures Kali verwandelt das Eisenoxydul von 10 M.-G. = 3,500 Gramm reinem Eisen in Oxyd.

Löst man nun 19,80 Gramm Salz in einem Liter oder 1000 Cubikcentimeter Wasser auf, so werden 100 Cubikcentimeter von dieser Lösung 3,50 Gramm Eisen entsprechen. Die Lösung wird dann wohl verschlossen aufbewahrt.

Von dem zu prüfenden Eisenerz wird in einem geräumigen Kolben und mit Hülfe von Wärme eine gleichwerthige Menge, (nämlich 3,5 Gramm oder halb so viel) in starker Salzsäure aufgelöst. Ist der unlösliche Rückstand von fremden Beimengungen, wie Thon, Kieselsäure nicht sehr bedeutend, so braucht die Lösung nicht filtrirt zu werden. Das Eisen muß nun vollständig zu Oxydul reducirt werden, entweder dadurch, daß man die Lösung mit dem vielfachen Volumen einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure vermischt und damit so lange kocht, bis jede Spur von überschüssiger schwefliger Säure wieder ausgetrieben ist, oder besser dadurch, daß man in die Lösung eisenfreies Zink stellt und darin stehen läßt, bis sie blaßgrün geworden ist. Sie wird dann vom Zink abgegossen, letzteres vollständig abgespült, mit dem Waschwasser die Lösung verdünnt, mit noch etwas Salzsäure versetzt und dann aus der graduirten Tropfröhre (siehe Alkalimessung) unter beständiger Bewegung so lange von der Lösung des Mangansalzes hinzutröpfeln gelassen, bis die gelbe Farbe, welche die Lösung annimmt, in helles Roth übergegangen ist. Man liest nun ab, wieviel Cubikcentimeter Mansalzlösung verbraucht sind; ihre Anzahl drückt dann unmittelbar die Procente im Erz aus. Statt des übermangansauren Kalis kann man auch direct die bei seiner Bereitung erhaltene rohe Auflösung nehmen, wenn man

---

*) Anmerkung. Die zur Eisenprobe benutzten Kohlentiegel werden aus einer steifen Masse gefertigt, welche aus gepulverter und gesiebter Holzkohle mit Wasser gebildet ist. Diese Masse wird in kleinen Portionen mit einem hölzernen Stempel in einen strengflüssigen Thontiegel eingestampft. Ist der Tiegel mit derselben gefüllt und die Masse gehörig festgestampft, so wird der über den Rand hervorragende Theil mittelst eines Messers entfernt. Man macht dann in die Masse eine Vertiefung mit abgerundetem Boden und glättet deren Wände und Boden mit einem stark abgerundeten Glasstabe.

zuvor ihr Oxydationsvermögen bestimmt hat. Man löst zu diesem Zweck 3,5 Gramm oder 1,75 reinen Eisendraht in einem geräumigen Kolben in starker Salzsäure, mit Hülfe von Wärme, auf, verdünnt mit dem vielfachen Volumen kalten Wassers, und läßt nun, wie oben, die Manganlösung zutröpfeln. Nachdem man die verbrauchte Menge abgelesen hat, verdünnt man die ganze Manganlösung genau mit so vielem Wasser, daß 100 Cubikcentimeter davon 3,5 Grammen Eisen entsprechen. Sie muß wohl verschlossen aufbewahrt werden.

Anstatt des übermangansauren Kalis kann man auch gereinigtes doppelt-chromsaures Kali nehmen, welches insofern vorzuziehen ist, als sich das erstere Salz leicht zersetzt und schwieriger herstellbar ist. Man nimmt auf 168 Thl. Eisen (6 M.-G. = 6 × 28) 1 M.-G. oder 148 Thl. trocknes doppeltchromsaures Kali. Es werden z. B. 14,8 dieses Salzes in einem Liter Wasser aufgelöst und von dieser Lösung werden auf 1,68 reines Eisen 100 Cubikcentimeter erforderlich sein. Die obige Menge reicht also zu mehr als 10 Proben aus, bei deren jeder man 1,68 Gramm Gußeisen genommen hatte. Die Anzahl der Cubikcentimeter der Lösung giebt direct die Procente des Eisengehaltes vom untersuchten Erze oder einer Legirung.

Verbindungen des Eisens mit andern Nichtmetallen.

Unter diesen Verbindungen sind besonders die des Eisens mit dem Schwefel, Chlor, Jod und Kohlenstoff zu erwähnen.

Schwefeleisen. Man kennt vier Verbindungen des Schwefels mit dem Eisen. Diese Verbindungen sind das Halb-Schwefeleisen, (Fe_2S), das Einfach-Schwefeleisen (FeS), das Anderthalb-Schwefeleisen (Fe_2S_3) und das Zweifach-Schwefeleisen (FeS_2).

Halb-Schwefeleisen (Fe_2S; in 100 Thl. 77,8 Eisen, 22,2 Schwefel) bildet sich beim Ausschmelzen von Kupfer und Blei oder durch Behandlung von wasserfreiem schwefelsaurem Oxydul mit Wasserstoffgas. Es stellt ein grauschwarzes Pulver dar.*)

Einfach-Schwefeleisen (FeS; in 100 Thl. 63,64 Eisen und 36,36 Schwefel) kommt in der Natur mit anderthalb- und zweifach-geschwefeltem Eisen, so wie andern Schwefelmetallen verbunden vor. Auf trocknem Wege dargestellt, erscheint es als bronze-gelbe Masse, die sich in trockner Luft nicht verändert, in feuchter aber leicht oxydirt und in schwefelsaures Eisenoxydul übergeht. Auf nassem Wege erhalten, bildet es einen schwarzen

*) Anmerkung. Eine noch weniger wichtige Verbindung des Eisens mit Schwefel ist das Achtel-Schwefeleisen, ebenfalls ein schwarzgraues Pulver, welches beim Erhitzen von basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd unter Wasserstoffgas erhalten wird.

Niederschlag, der sich noch leichter als das auf trocknem Wege erhaltene oxydirt.

Auf trocknem Wege läßt sich diese Verbindung hervorrufen, wenn man eine bis zum Weißglühen erhitzte Eisenstange in geschmolzenen Schwefel taucht. Das Eisen verbrennt, unter heftiger Lichtentwickelung, zu Schwefeleisen, welches noch einmal in einem Tiegel erhitzt werden muß, um den mechanisch beigemengten Schwefel zu entfernen. Man stellt sie ferner durch Erhitzen von Eisenfeile mit gepulvertem Schwefelkies dar. Auf nassem Wege hingegen läßt sich das Einfach-Schwefeleisen gewinnen, wenn man die Lösung eines Eisenoxydulsalzes mit Schwefelammonium fällt.

Anderthalb-Schwefeleisen (Fe_2S_3; in 100 Thl. 53,85 Eisen, 46,15 Schwefel) findet sich in der Natur mit Schwefelkupfer verbunden im Kupfer, im Magnetkiese mit Schwefelkobalt und mehren andern Erzen. Künstlich dargestellt hat es eine gelblichgraue Farbe, wird vom Magnet nicht angezogen; im feuchten Zustande verwandelt es sich wieder an der Luft in ein Gemenge von Eisenoxyd und Schwefel. Mit Salzsäure behandelt, entwickelt es Schwefelwasserstoffgas, unter Bildung von Eisenchlorür und Zweifach-Schwefeleisen. Man erhält es, wenn man über Eisenoxydhydrat, bei gewöhnlicher Temperatur, Schwefelwasserstoffgas leitet, oder eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul tropfenweise mit einer Lösung von Schwefelammonium mischt.

Zweifach-Schwefeleisen (FeS_2; in 100 Thl. 46,67 Eisen und 53,33 Schwefel) ist im Mineralreich sehr verbreitet, sowohl als Schwefelkies, wie auch als Strahl- oder Vitriolkies.

Schwefelkies oder Eisenkies findet sich krystallisirt in Würfeln, Achtflächnern, Zwölfflächnern und deren Abänderungen, ferner auch derb und eingesprengt, von speis- und gold- in's Messinggelb übergehender Farbe, bisweilen bunt angelaufen, besitzt starken Metallglanz, ist von muschligem Bruch, der in's Körnige übergeht, und entspricht einem specifischen Gewicht: 4,9 — 5,0.

Der Schwefelkies ist eins der verbreitetsten Erze und findet sich in allen Formationen, auf Gängen, Lagern in Nestern, sowohl im Urgebirge, als auch im aufgeschwemmten Lande. So z. B. am Schwarzwald, im Erzgebirge, Baiern, Salzburg, Goslar am Harz, auf Elba, in Piemont, in Norwegen, Schweden, England u. s. w.

Strahlkies oder Vitriolkies (Wasserkies oder Speerkies) kommt theils krystallisirt vor, in Krystallen, deren Grundform eine gerade rhombische Säule ist, theils nierenförmig, strahlig, stänglich von lichtspeisgelber bis messinggelber, bis buntangelaufener Farbe, metallglänzend, undurchsichtig von 4,6—4,8 spec. Gew.

Der Vitriolkies findet sich vorzugsweise im Braunkohlengebirge, wo er dem Schieferthon eingesprengt den Vitriol- und Alaunschiefer bildet, welche theils durch Verwittern an der Luft, theils durch Glühen zersetzt und mit Wasser ausgelaugt auf Alaun und Eisenvitriol benutzt werden. Man findet ihn z. B. in Würtembergischen, am Harze, im böhmischen und sächsischen Erzgebirge, in der Nähe von Breslau, in England, Frankreich ꝛc.

Auf künstlichem Wege erhält man das Zweifach-Schwefeleisen, indem man zerriebenes einfaches Schwefeleisen, welches durch Zusammenschmelzen von Eisen und Schwefel erhalten ist, mit der Hälfte seines Gewichts Schwefel zusammenschmelzt und in einer Retorte erhitzt, bis der Ueberschuß von Schwefel abdestillirt ist, wobei indeß die Temperatur nicht bis zur Glühhitze gesteigert werden darf. Es bleibt dann ein gelbliches metallglänzendes Metallpulver zurück, welches Zweifach-Schwefeleisen ist und nicht vom Magnet angezogen wird. Auch läßt es sich erhalten, wenn man Eisenoxydhydrat oder kohlensaures Eisenoxydul bei einer Temperatur zwischen 100 und 150^0 mit Schwefelwasserstoff behandelt. Auch durch ein inniges Gemenge aus Eisenoxyd, Salmiak und Schwefel bestehend, welches man längere Zeit auf der Temperatur erhält, bei welcher der Salmiak verdampft, wird Zweifach-Schwefeleisen gewonnen und zwar in messinggelben Oktaëdern und Würfeln, welche durch Abschlämmen rein erhalten werden.

Das Zweifach-Schwefeleisen löst sich in verdünnten Säuren nicht auf und giebt durch Destillation in verschlossenem Raume $^2/_3$ seines Schwefels ab, wobei eine Verbindung von Einfach-Schwefeleisen und Anderthalb-Schwefeleisen zurückbleibt, weshalb man auch Schwefelkies zur Darstellung von Schwefel und den Rückstand (Schwefelbrände) zur Gewinnung von Eisenvitriol benutzt.

Die Anwendung des Schwefelkieses bezieht sich auf die Gewinnung von Schwefel, schwefliger Säure, Schwefelsäure, Eisenvitriol, Alaun, auf Benutzung beim Zugutemachen armer Silbererze ꝛc.

Der Strahl- oder Wasserkies oxydirt sich von selbst sehr leicht an der Luft und liefert Eisenvitriol, zu dessen Darstellung er vorzugsweise benutzt wird, und welcher dann wieder zu der früher vielfach dargestellten, jetzt durch die englische Schwefelsäure verdrängten Nordhäuser-Schwefelsäure (Vitriolöl) dient, weshalb jenem Erze auch der Name Vitriolerz oder Vitriolkies beigelegt worden ist. Schwefelkies muß hingegen erst, um einen Theil Schwefel abzuscheiden, destillirt oder geröstet werden, bevor er sich oxydirt, indem der Ueberschuß an Schwefel die Oxydation behindert. Beim Rösten entweicht dann Schwefeldampf und schwefligsaures Gas. — Die beim Rösten des Schwefelkieses oder der schwefelkiesenthaltenden Erze entweichende schweflige

Säure wird in neuerer Zeit zur Darstellung der Schwefelsäure (z. B. auf der Ockerhütte bei Goslar am Harze) benutzt.

Magnetkies. Eine Verbindung von Einfach=Schwefeleisen mit Anderthalb=Schwefeleisen, nach andern Ansichten, eine Verbindung von 1 M.=G. Zweifach=Schwefeleisen und 6 M.=G. Einfach=Schwefeleisen, welche in 100 Thl. 60,95 Eisen und 35,05 Schwefel enthält. (Magnetkies von Bodenmais).

Ein anderer Magnetkies von Treseburg ergab in 100 Thl. 60,44 Eisen und 39,5 Schwefel und demnach wäre der Magnetkies als eine Verbindung von 7 M.=G. Eisen und 8 M.=G. Schwefel zu betrachten.

Dieses Erz kommt krystallisirt in sechsseitigen Säulen, derb eingesprengt knollig, tropfsteinartig, von hellgelber bis kupferrother in's Braune und Stahlgraue übergehender Farbe, im Ur= und Uebergangsgebirge vor; das spec. Gew. desselben entspricht 4,4—4,6. Der Name „Magnetkies" ist dem Erze beigelegt worden, weil es vom Magnet angezogen wird, und bisweilen selbst ein Magnet ist. Als Formel für die Zusammensetzung läßt sich entweder 6 FeS, FeS_2 oder 5 FeS, Fe_2S_3 aufstellen. Der Magnetkies findet sich in den genannten Formationen theils eingesprengt, theils nesterweise, so z. B. bei Auerbach an der Bergstraße und bei Bodenmais in der Oberpfalz; lagerartig findet er sich im Glimmerschiefer bei Abfaltersbach im Pusterthale, bei Treseburg am Harz, Freiberg und Georgenstadt in Sachsen, Querbach in Schlesien, in Schweden, Norwegen, England u. s. w.

Die Anwendung des Magnetkieses beschränkt sich auf die Bereitung von Schwefelsäure und Eisenvitriol, wozu er eben so gut tauglich ist, wie der Schwefelkies, jedoch ohne nebenbei Schwefel zu liefern.

Auch wenn man Zweifach=Schwefeleisen in einem bedeckten Tiegel erhitzt, soll ebenfalls eine dem natürlichen Magnetkiese entsprechende Verbindung von Eisen mit Schwefel, nämlich 6 FeS, FeS_2 zurückbleiben und diese Verbindung soll stets entstehen, wenn man Eisen mit Schwefel bei einer Temperatur zusammenbringt, bei welcher die Verbindung in Fluß kommt, so z. B. wenn man auf roth= oder weißglühende eiserne Nägel eine hinreichende Menge Schwefel wirft (siehe Schwefeleisen zur Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas).

Schwefeleisen zur Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas. Unter den Schwefelmetallen, welche zur Entwicklung des Schwefelwasserstoffgases geeignet sind, wird gewöhnlich das Schwefeleisen benutzt und zwar ist das Schwefeleisen am passendsten, welches eine möglichst gleichförmige, weder zu heftige, noch zu langsame Entwicklung des Gases veranlaßt. Man nimmt zu dem Ende ein Gemenge aus gleichen Theilen Eisenfeilspäne und Schwefelpulver, glüht die Masse in einem hessischen Tiegel

oder man trägt ein inniges Gemenge von 30 Thl. Eisenfeile und 21 Thl. Schwefelblumen mit der Vorsicht portionenweise in einen rothglühenden Schmelztiegel ein, daß immer das die stattfindende Vereinigung bezeichnende Erglühen der eingetretenen Menge abgewartet wird, bevor man neue Portionen zusetzt. Nachdem Alles eingetragen ist, setzt man den Tiegel, wohl bedeckt, stärkerer Hitze aus, so daß das Schwefeleisen mehr oder weniger schmilzt. Auch das geschmolzene braunfärbende Schwefeleisen, welches man durch Aufwerfen von Schwefel auf weißglühende Nägel erhält, giebt einen äußerst gleichförmigen Strom von Schwefelwasserstoffgas. Diese Verbindung soll dem Magnetkies gleich zusammengesetzt sein, jedoch ergab die Analyse, daß sich darin 68,5 Eisen und 31,5 Schwefel befinden, wodurch angezeigt wird, daß es eine Verbindung von 2 Fe, S ist.

Auch mit dem Selen und Phosphor geht das Eisen in höherer Temperatur direct Verbindungen ein. Leitet man über glühendes Eisen Selendampf, so entsteht unter Feuererscheinung ein dunkelgraues, gelbliches, metallglänzendes, sprödes Seleneisen, welches von Salzsäure, unter Entwickelung von Selenwasserstoff, gelöst wird.

Ebenso findet eine Verbindung des Phosphors mit dem Eisen Statt, wenn man den Dampf des ersteren über glühende Eisenspäne leitet oder Phosphor auf glühende Eisenfeilspäne wirft.

Ein Gemisch von 4 Theilen Eisenfeilspänen, 5 Thl. gebrannten Knochen, $2^1/_2$ Thl. feinen Quarzsand und 1 Thl. Kohlenpulver liefert, wenn es einer Temperatur ausgesetzt wird, die das Schmelzen der Schlacke bewerkstelligt, ein sehr hartes und sprödes Phosphoreisen, welches heller als Stahl ist, leichter schmilzt als Gußeisen und beim Erkalten prismatische Metalle bildet.

Es giebt ferner zwei, hier zu erwähnende Verbindungen des Eisens mit dem Chlor, nämlich ein dem Oxydul entsprechendes Chlorür und ein Chlorid, welches mit dem Oxyd in der Zusammensetzung übereinstimmt.

Eisenchlorür (Fe Cl; in 100 Thl. 44,1 Eisen und 55,9 Chlor; im wasserhaltigen Zustande Fe Cl, 4 HO; in 100 Thl. 63,8 Eisenchlorür und 36,2 Wasser) bildet im wasserfreien Zustande eine weiße krystallinische Masse von metallisch zusammenziehendem Geschmack, welche sich in Wasser zu einer hellgrünen Flüssigkeit löst, aus der man es mit 4 M.-G. Wasser krystallisirt erhalten kann. In wasserfreiem Zustande läßt es sich bei sehr hoher Temperatur verflüchtigen, in wasserhaltigem zersetzt es sich in Salzsäure und Eisenoxyd. In wasserfreiem Zustande erhält man es, indem man über erhitzte Eisenfeilspäne trocknes Salzsäuregas leitet. In wasserhaltigem Zustande wird es gewonnen, durch Auflösen von Schmiedeeisen (Nägel oder Draht) in Salzsäure. Die Lösung wird dann zuletzt mit einem Ueberschuß von Eisen längere Zeit der Wärme ausgesetzt, gekocht und siedendheiß

in ein Gefäß filtrirt, welches mit starker Salzsäure ausgespült ist. Die beim Erkalten entstandenen bläulich grünen Krystalle müssen sehr schnell zwischen Fließpapier in der Sonnenwärme oder bei einer Temperatur von 30° getrocknet werden.

Auch als Nebenproduct durch Abdampfen der Lösung, welche bei der Entwicklung von Wasserstoffgas mittelst Eisen und Salzsäure zurückbleibt, kann es erhalten werden. Die Verbindung wird in der Kattundruckerei zur Darstellung von Fayenceblau, um Indigo mittelst Eintauchen in einer Kalkküpe zu desoxydiren, um Rostgelb auf Kattun zu erzeugen, benutzt. Außerdem wird die Verbindung auch in der Heilkunde angewendet, und darf für diesen Zweck beim Behandeln mit Wasser keinen bedeutenden Rückstand hinterlassen. Die erhaltene Lösung muß durch kohlensaures Natron grünlichweiß gefärbt werden, und darf nicht mit Chlorbarium einen Niederschlag geben.

Mit Chlorkalium und Chlorammonium bildet das Eisenchlorür wasserhaltige, in blaugrünen Krystallen anschießende Doppelverbindungen.

Eisenchlorid ($Fe_2\ Cl_3$; in 100 Thl. 34,48 Eisen und 65,52 Chlor) erscheint in metallglänzenden, dunkelvioletten Blättchen, welche flüchtiger, als das Eisenchlorür sind, sich schon etwas über 100° unverändert sublimiren lassen und leicht zerfließen. Die wässerige Lösung ist von rothgelber Farbe. Beim Abdampfen der Lösung und Erhitzen des Rückstandes verflüchtigt sich ein kleiner Theil, während der größte Theil in Salzsäure und Eisenoxyd zersetzt wird. Die Verbindung löst sich in Weingeist oder Naphtha und wird erhalten, indem man Eisen in einem Strome von Chlorgas erhitzt. Man bringt nämlich spiralförmig gewundenen Eisendraht in eine Glasröhre, erwärmt mäßig stark und leitet Chlorgas darüber, welches man, um es zu trocknen, durch starke Schwefelsäure hat gehen lassen. Das unter beträchtlicher Hitze gebildete Eisenchlorid verflüchtigt sich und setzt sich in dem kältern Theile des Apparats, oder, mit demselben in Verbindung gesetzten Ballons in Gestalt metallglänzender Flittern ab. Desgleichen erhält man das Eisenchlorid durch Lösen von Eisen in Königswasser und Abdampfen der Lösung bis zur Syrupdicke, oder durch Lösen von Eisenhydrat in Salzsäure. Die Auflösung von Eisenchlorid, welche häufig zur Darstellung anderer Eisenverbindungen und zu der des Eisenchlorids mit Wasser gemengt wird, läßt sich auf sehr verschiedenen Wegen erhalten; nämlich, indem man eiserne Nägel in Salzsäure einträgt und zuletzt mit einem Ueberschuß der ersteren längere Zeit der Wärme aussetzt, die entstandene Lösung abfiltrirt und so lange gewaschenes Chlorgas hindurchleitet, bis die Lösung nach Chlor riecht und mit Alkalien einen braunen Niederschlag giebt, wodurch angezeigt wird, daß das Chlorür in Chlorid umgewandelt worden ist. Ferner kann man zu demselben Zweck Blutstein benutzen, nachdem derselbe auf freiem Feuer

zwischen Kohlen bis zum Glühen erhitzt, in Wasser geworfen und pulverisirt worden ist, indem man denselben alsdann mit verdünnter Salpetersäure übergießt und den Rückstand wiederholt mit starker Salzsäure der Wärme aussetzt. Man läßt dann die etwas verdünnte Lösung durch Absetzen sich klären, und leitet Chlorgas durch dieselbe, um das Chlorür in Chlorid überzuführen und verdampft sie im Wasserbade, um die überschüssige Säure zu entfernen.

Das Eisenchlorid wird sowohl in Substanz als, auch in ätherhaltigem Alkohol gelöst, ferner mit Salmiak gemengt als Eisensalmiak in der Heilkunde angewendet. In den Gewerben dient das Eisenchlorid in der Seidenfärberei, und nebst Eisenchlorür zum Bruniren der Flintenläufe.

Eisenjodür (FeJ; in 100 Thl. 18,08 Eisen und 81,92 Jod) stellt eine feste braune, in Wasser leicht lösliche, zerfließliche Masse dar, welche man durch Zusammenbringen von Jod, Eisenfeile nebst Wasser und vorsichtiges Abdampfen der Lösung bis zur Trockne erhält. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich das Eisenjodür in blaugrünen Krystallen mit 5 M.=G. Wasser aus. — 1 Thl. Jod liefert 1,22 Thl. Eisenjodür und 1 Thl. Eisen liefert 5,530 Eisenjodür. Als Verhältniß für die Darstellung können auf 8 Thl. Jod etwa 4 Thl. Eisenfeilspäne genommen werden. Das Eisenjodür wird in der Heilkunde und zur Darstellung des Jodkaliums benutzt.

Mit dem Brom bildet das Eisen den Chlorverbindungen entsprechende Bromverbindungen, welche sich auf ähnliche Weise, wie jene, erhalten lassen. Auch mit dem Fluor und Cyan geht es Verbindungen, von denen die letzteren in technischer Hinsicht sehr wichtig sind und unter dem Artikel „Cyan" in der organischen Chemie einer ausführlichen Besprechung gewürdigt worden sind.

Kohlenstoffeisen. Das Eisen zeigt in hoher Temperatur eine außerordentlich große Neigung sich mit dem Kohlenstoff zu verbinden oder vielmehr Kohlenstoff aufzunehmen. Durch Aufnahme desselben wird das weiche hämmerbare und äußerst schwierig schmelzbare Eisen hart, spröde und leichter schmelzbar, ohne indeß das Aeußere und die allgemeinen Eigenschaften eines Metalles zu verlieren (Gußeisen). Sehr kohlenstoffreiche Verbindungen des Eisens sind aber unschmelzbar und die Eigenschaften des Metalles darin verschwunden. Legt man ein Stück gewöhnliches reines Eisen (Schmiedeeisen), in einen Kohlentiegel auf eine ebene Unterlage von Holzkohle und setzt man den Tiegel der Weißglühhitze aus, so findet man die Kohle da, wo sie mit dem Eisen in Berührung war, ausgehöhlt, während das Eisen kohlenstoffhaltig geworden und geschmolzen ist. Auch leichtes und schweres Kohlenwasserstoffgas, so wie Kohlenoxydgas wirken in kräftiger Weise kohlend auf

das Eisen, wenn die Gase in höherer Temperatur mit dem Metall in Berührung kommen.

Eine Verbindung des Kohlenstoffs mit dem Eisen, welche in 100 Thl. 70 Eisen und 30 Kohlenstoff enthält, mithin $Fe\ C_2$ entspricht, wird erhalten, wenn man Blutlaugensalz einer Schmelzung unterwirft. Eine andere Verbindung, welche $Fe_2\ C_3$ entspricht, erzielt man durch Glühen von Berlinerblau.

Wichtiger jedoch als diese beiden Verbindungen sind die, welche man unter dem Namen Roheisen, Spiegeleisen und Stahl kennt, von denen die beiden ersteren schon früher besprochen worden sind und das Roheisen eine Zusammensetzung von $Fe_4\ C$ hat.

Stahl, Fabrikation desselben.

Der Stahl ist ein kohlenstoffreicheres Eisen, als das Stabeisen, aber eine Verbindung, welche weniger Kohlenstoff enthält, als das Roheisen; er hält insofern die Mitte zwischen jenen beiden Eisensorten. Sowie man dem Schmiedeeisen eine gewisse Menge Kohlenstoff einverleibt, so erhält es die Eigenschaft, wenn man es glühend abkühlt, oder ablöscht, sehr hart und spröde zu werden, und in diesem Zustande wird dann das Eisen Stahl genannt. — Die Menge des Kohlenstoffs, durch welche Eisen in Stahl verwandelt wird, beträgt etwa 1—2$^0/_0$ und durch diesen Gehalt wird das oben Gesagte, daß der Stahl bezüglich seines Kohlenstoffgehaltes zwischen dem Roheisen und Stabeisen stehe, bestätigt.

Um das Eisen in diesen Stahlzustand überzuführen, wendet man im Allgemeinen zwei verschiedene Methoden an, von denen die eine darin besteht, kohlenstoffreichem Eisen (Roheisen) Kohlenstoff zu entziehen; die andere sich darauf gründet, daß dem Stabeisen, also dem an Kohlenstoff ärmeren, Kohlenstoff zugeführt wird. Je nach der verschiedenen Bereitungsart des Stahls bezeichnet man daher den auf ersterem Wege erhaltenen, als R o h s t a h l oder S c h m e l z s t a h l; den nach der zweiten Methode gewonnenen als C e m e n t- oder B r e n n s t a h l. Durch Umschmelzen beider Stahlsorten, welches eine Gleichartigkeit derselben bezweckt, erhält man den G u ß s t a h l, auch G e r b s t a h l oder raffinirter Stahl genannt.

R o h s t a h l oder F r i s c h s t a h l (natürlicher Stahl, Schmelzstahl, Mock); der Rohstahl wird durch theilweise Entkohlung des Gußeisens dargestellt, und zwar aus Spiegeleisen, welches aus Spatheisenstein erblasen ist. Die Operation geschieht durch Verfrischen und unterscheidet sich von dem Eisenfrischen nur dadurch, daß man das Garwerden des Roheisens durch eine langsame Behandlung unter dem Winde zu bewirken sucht, während das

Roheisen beim Eisenfrischen stets vor oder über dem Winde gehalten werden muß. Durch die langsame Behandlung des Roheisens unter der Gebläseluft, so daß diese nicht das Metall, sondern nur die Kohlen trifft, verbrennt der Kohlenstoff des Eisens nach und nach, und bei zeitiger Unterbrechung dieses Oxydationsprozesses, wird Stahl erzielt.

Zur Stahlbereitung wird ferner auch garschmelzendes, wenig Kohlenstoff enthaltendes weißes Roheisen angewendet, welches nicht mehr völlig flüssig wird. Man benutzt dazu sehr flache Feuer und setzt auch wohl bei sehr dünnflüssigem Roheisen, um diese Masse mehr breiartig zu erhalten, gare Zuschläge hinzu. Das zum Stahlbereiten am besten geeignete Eisen ist, wie erwähnt, weißgemachtes, graues Roheisen oder Spiegeleisen, aus gutem Spatheisenstein erzeugt, weil solches Roheisen bei der Leichtflüssigkeit der Erze und Schlacken rein ausfällt. Auch reine Brauneisensteine liefern gutes, weißes Roheisen für die Rohstahlfabrikation. Graues Roheisen ist weniger zu empfehlen, wiewohl es hie und da, z. B. in Schweden und im nördlichen Deutschland angewendet wird.

Der Prozeß der Bereitung des Rohstahls wird auf Frischheerden ausgeführt, welche denen ähnlich sind, wie sie beim Frischen des Roheisens in Anwendung kommen; das Roheisen wird in einer Vertiefung (siehe Figur 4) mit Kohle und Schlacke, mit der oben angegebenen Vorsicht erhitzt, daß die Gebläseluft nicht das Metall, sondern die Kohle trifft; jedoch darf die Operation nicht zu lange fortgesetzt werden, weil sonst sämmtlicher Kohlenstoff verbrennt und statt Stahl Stabeisen erzeugt werden würde.

Soll der Stahl, wie es zwar nicht zu empfehlen ist, aus grauem nichtschmelzendem Roheisen bereitet werden, so giebt man dem Feuer eine Breite von 7 Fuß, eine Länge von $2^1/_2$ Fuß, eine Tiefe vom Boden bis an die Form von 5 — 6 Zoll und läßt den Formzacken 8 — 12° in's Feuer hängen. Der Boden ist von Sandsteinen, Grauwacke, gegen die Mitte zu ein wenig geneigt. Beim Beginn der Arbeit setzt man etwas Hammerschlag hinzu und wendet das Roheisen in Stücken von 20—40 Pfd. an. So wie nun das erste Stück (Heitze genannt) ganz flüssig ist, wird das Gebläse langsamer angelassen, etwas Hammerschlag aufgestreut und umgerührt. Der nun sehr bald flüssig erscheinenden Masse werden nach und nach größere Stücke, gewöhnlich fünf, eingeschmolzen und wird dabei in ähnlicher Weise verfahren. Alsdann läßt man den erhaltenen Stahlkuchen, Stahlschrei genannt, im Heerde erkalten, hebt ihn aus, zertheilt ihn unter dem Hammer in 6—8 Stücke (Schirbel). Die Stücke oder Schirbel werden meistens zu $^5/_4$ zölligen Quadratstäben ausgereckt. Als Kohlenaufwand sollen ungefähr auf den Centner Rohstahl, bei grauem Roheisen, 39 — 40 Cubikfuß Kohlen zu rechnen sein. 3 Centner Roheisen sollen etwa 2 Centner Stahl liefern;

bei Anwendung eines sehr guten Roheisens erzielt man aus 4 Centnern 3 Centner Stahl.

Benutzt man zur Darstellung des Rohstahls weißes Roheisen, wie im westlichen Deutschland, im Siegen'schen, in der Grafschaft Mark, zum Theil in Schweden, Frankreich geschieht, so verfährt man in derselben Weise, jedoch muß rascher verfahren werden, da das weiße Roheisen sich erheblich schneller verdickt. Im Siegen'schen, wo die Fabrikation des Rohstahls sehr ausgebildet ist, verfährt man auf folgende Weise. Der Heerd wird mit glühenden Kohlen gefüllt und das Spiegeleisen nach und nach in 6 — 7 Stücken (Heitzen oder Platten) von 1—2 Zoll Dicke vor dem Winde niedergeschmolzen. Die erste Heitze muß so eingeschmolzen werden, daß das Eisen unter der Decke von Schlacke (Garschlacke), welche man von Anfang an in den Heerd giebt, vollständig flüssig ist. Durch die Einwirkung der Schlacke auf das Eisen wird bald dem Eisen soviel Kohlenstoff entzogen, daß es den flüssigen Zustand verliert und teigig wird. Ist dies erfolgt, so schmelzt man die zweite Platte ein, welche die am Heerdboden liegende Masse wieder völlig flüssig machen muß. Hat sich durch Einwirkung der Schlacke auf das Eisen von Neuem der teigige Zustand eingestellt, so wird die dritte Platte eingeschmolzen und zwar auf die Weise, daß die Tropfen des flüssigen Eisens in die Mitte des am Heerdboden befindlichen teigigen Eisens fallen, und dieses nur in der Mitte völlig flüssig macht; in derselben Weise verfährt man dann auch mit den übrigen Platten, und übrigens wie oben angegeben ist. Die Stäbe oder keilförmigen Stücke zeigen nun keineswegs einen gleichmäßigen Kohlenstoffgehalt und deshalb werden sie ebenfalls unter dem Hammer bearbeitet. Der Theil, welcher aus hartem Stahl besteht, springt leicht ab, während der weichere Theil den Hammerschlägen widersteht, welche man gewöhnlich zu schneidenden Ackerwerkzeugen, Sensen, Sägeblättern 2c. benutzt. Die abgesprungenen Theile liefern den sogenannten Edelstahl.

Um eine Gleichförmigkeit des erhaltenen Stahls zu erzielen, werden die abgesprungenen Stücke der Stäbe sortirt. Man legt nach der Beschaffenheit der Bruchflächen ein hartes neben ein weiches zusammen, faßt die Bündel mit der Zange, erhitzt sie bis zur Schweißhitze und schmiedet sie zu einem Stabe, den man wieder zertheilen, die Stücke zusammenlegen und zu einem neuen Stabe ausschmieden kann. Dieser so geschmiedete Stahl ist der später noch zu erwähnende Gerbstahl oder raffinirter Stahl.

Im Siegen'schen werden in einem Feuer 40 — 50 Centner Stahl gefrischt; der Abgang beträgt 25 — 27%. Bei einem Aufgange von 17 bis 18 Cubikfuß Kohlen von hartem Holz auf je 100 Pfd. Stahl.

Zu bemerken ist noch, daß der Rohstahl aus Spiegeleisen sich leicht

schmieden läßt und weniger schieferige Stellen bekommt, als der aus grauem Roheisen.

In der neueren Zeit ist jedoch ebenso wie der Puddlingsprozeß bei Stabeisenfabrikation den Heerdfrischprozeß immer mehr verdrängt hat, auch die Aufnahme des Stahlpuddelns weiter ausgedehnt und das Stahlfrischen in Heerden mehr beschränkt worden. Zu dem Ende unterbricht man den Puddlingsprozeß in dem Augenblicke, wo dem Roheisen die entsprechende Menge Kohlenstoff entzogen worden ist.

Das Stahlpuddeln geschieht in Flammenöfen in ähnlicher Weise, wie bei der Stabeisenfabrikation. Da jedoch diese Methode der Stahlfabrikation in neuerer Zeit von so außerordentlicher Wichtigkeit geworden ist, und da manchem Leser das ausführliche Verfahren von großem Interesse sein dürfte, so mag hier die praktische Methode, wie sie zu Siegen auf der Lohhütte jetzt gehandhabt wird, besprochen werden. Der dazu benutzte Ofen ist, in Betreff des innern Raumes, im Grundriß, durch Figur 12 A mitgetheilt; und Figur 12 B giebt einen Aufriß desselben. Ein solcher Ofen ist mit hoher Esse nebst Klappe versehen; es befinden sich ferner in demselben gleichweite Abkühlkanäle, denen mittelst Röhren Wasser zugeführt wird.

Der Erfolg des Stahlpuddelns hängt bei der Bearbeitung des Spiegeleisens und überhaupt des dortigen Stahlberger grauen Rohstahleisens sehr von der Beschaffenheit der Zuschlagschlacke ab, da es seine weiße Natur im Puddelofen bis fast zu Ende des Frischprozesses beibehält; es wird daher nach dem Einschmelzen des Roheisens im Puddelofen kalte Rohschlacke hinzugesetzt, um dasselbe durch diese Abkühlung auf die zum Frischen geeignete Temperatur zurückzuführen, sodann aber durch die chemische Einwirkung dieses wenig garen Zuschlags, die später garend wirkende Schlacke des Roheisens selbst zu neutralisiren. Soll das Puddeln beginnen, so legt man das Roheisen entweder auf den Heerd nieder, oder man stellt es ringsum an den Wänden auf. Nach dem Einsetzen des Eisens wird der Rost gereinigt und es wird darauf stark geschürt. Der Ofen bleibt nun mit geschlossener Arbeitsöffnung und offener Klappe eine Zeitlang stehen, und zwar, wenn das Eisen an den Wänden aufgestellt wurde, bis zu Anfange seines Schmelzens; wurde es aber auf den Heerd gelegt, bis zur Rothglühhitze, worauf man es an den Wänden aufsetzt und ein rasches Einschmelzen folgen läßt.

Hat man sich nach dem Einschmelzen überzeugt, daß die flüssige Masse gleichmäßig ist, so wird die Klappe fast ganz geschlossen, so daß die Flamme aus der Arbeitsöffnung heraustreten will und nun giebt man Schlackenzuschläge, welche das zu heiß eingeschmolzene Roheisen abkühlen und zugleich entkohlen sollen. Für diese Schlackenzuschläge soll sich am besten die Schlacke

von Eischweißöfen eignen. Außer derselben wird aber noch Braunstein und Kochsalz, ungefähr in dem Verhältniß von 1 zu 2 zugeschlagen, um dadurch eine dünnflüssige Schlacke zu erzielen und das Aufblähen des Salzes zu befördern. — Die Schweißofenschlacke wird mit der Hand in nußgroße Stücke zerschlagen und es wird auch Stahlfrischfeuerschlacke zugesetzt, da

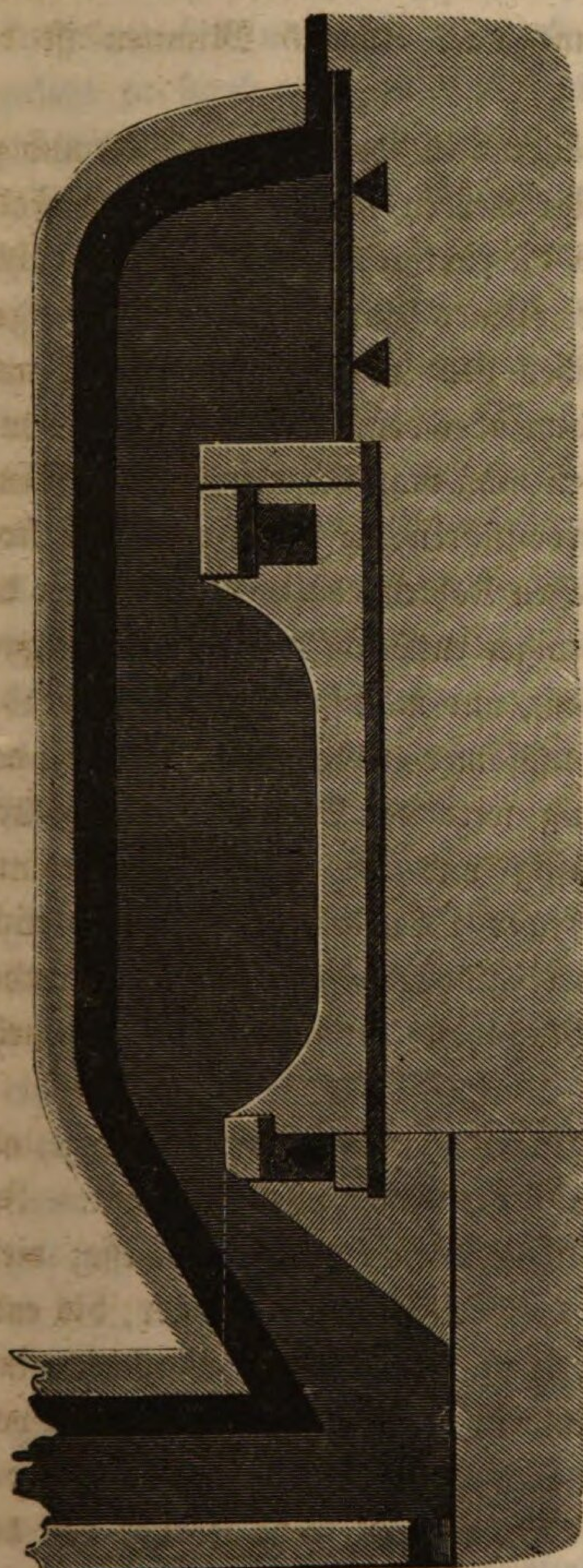


Fig. 1 A.

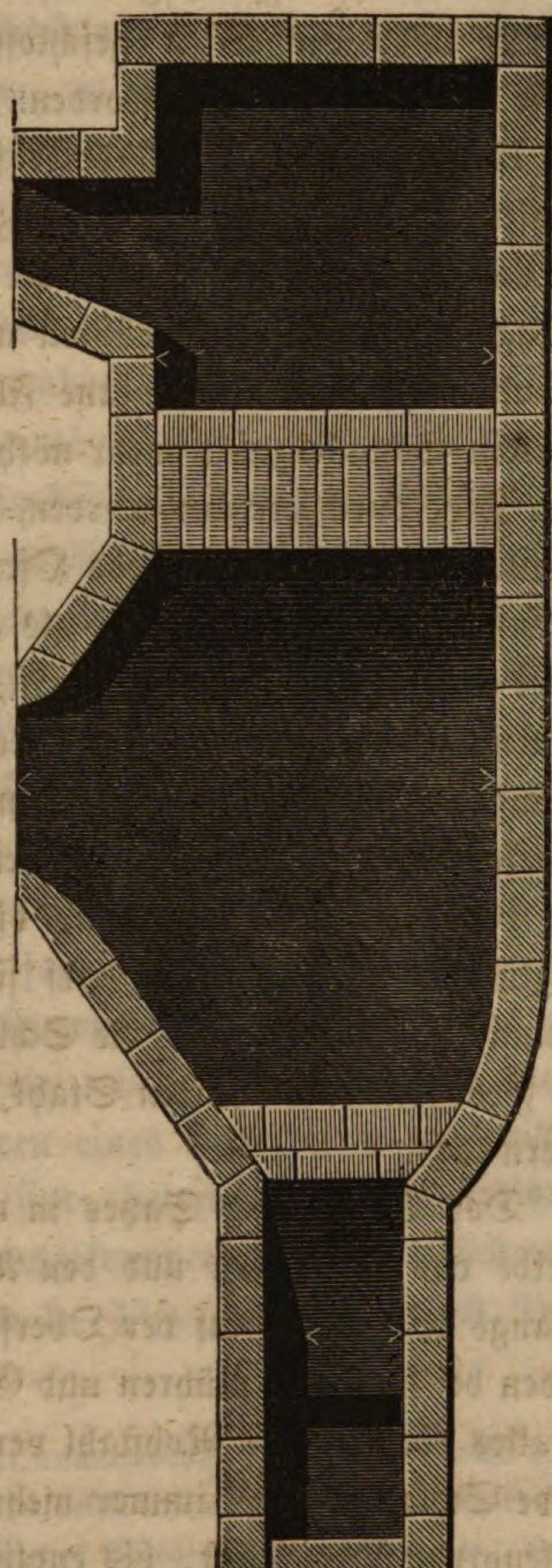


Fig. 12 B.

man jene nicht immer in hinreichender Menge hat. Die Menge des Schlackenzuschlags richtet sich nach verschiedenen Umständen, nämlich ob viel oder wenig Schlacke vor dem Einsetzen in dem Ofen war; nach dem augenblicklichen Hitze- oder Flüssigkeitsgrad des eingeschmolzenen Eisens und nach dem Hitzgrad des Ofens. Jedenfalls ist es immer besser, etwas zu viel, als

zu wenig Schlacke hinzuzusetzen. Die Schlacke wird mit einer Schaufel, unter beständigem Rühren mittelst eines Hakens, auf den Heerd geworfen, und der Ofen mit verschlossener Arbeitsthür und offener Klappe, d. h. bei voller Hitze, so lange stehen gelassen, bis die Masse an dem äußern Umfange wieder auseinander zu fließen beginnt. Gleichzeitig wird die Masse mit der Brechstange aufgebrochen und nach allen Seiten hin vertheilt. Hierauf wird der Ofen geschlossen und nach etwa 5 Minuten ist die Masse wieder dickflüssig geworden.

Unterdessen hat der Puddler fortwährend in der Masse gerührt und zu ermessen ob noch neue Schlacke hinzugefügt werden muß, in welchem Falle die Masse bald wieder flüssig wird. War die richtige Schlackenmasse gewählt, so fängt die Masse beim Rühren und bei offener Klappe sehr bald zu steigen an und es entwickeln sich blaue Flämmchen von Kohlenoxydgas. Ist nun auch kein Schlackenzusatz mehr nöthig, kann aber dennoch der Satz nicht mit voller Hitze durchgetrieben werden, sondern muß man die entsprechende Temperatur durch Abdämpfen des Ofens herbeiführen, so wirkt der Sauerstoff der Luft mehr auf das Eisen, als auf dessen Kohlengehalt. Je flüssiger die Masse nach dem Schlackenzusatz ist, je weniger entweicht das Kohlenoxydgas, sondern um so mehr bläht es die Massen auf, und man sagt: der Satz *treibt*. Je länger die Bewegung dauert, um so langsamer erfolgt die Entkohlung des Roheisens und um so weniger feinkörnig wird der Stahl. Die Schlacke muß bei geringer Temperatur dünnflüssig und bei stärkerer Hitze nur gelbglühend werden; auch darf sie auf der Oberfläche des Satzes nicht schaumig sein, denn wird die Schlacke weißglühend, so wirkt sie garender und giebt selten nur harten Stahl, ein Nachtheil, der sich dann nicht mehr ändern läßt.

Das Treiben des Satzes in der flüssigen Schlacke dauert so lange, als dieselbe das Aufblähen und den Austausch der Rohstahltheile zuläßt. Im Anfange zeigen sich auf der Oberfläche kleine Körner der Stahlmasse; diese werden bei fernerem Rühren und Garen des Satzes immer größer, bis endlich alles Roheisen in Rohstahl verwandelt ist. Die auf der Masse schwimmende Schlacke sintert immer mehr zusammen, so wie die Entweichung von Kohlenoxydgas nachläßt, bis endlich die Stahlmasse bis zur Hälfte von der Schlacke entblößt auf dem Heerde liegt. So wie sich rohe Körner von der Schlacke auf der Oberfläche zeigen, wird nochmals stark geschürt, damit die Luft möglichst abgehalten wird, welches um so nothwendiger ist, weil ein großer Theil der Stahlmasse nicht durch Schlacke gegen zu starke Entkohlung geschützt ist. Setzt sich die Stahlmasse nun größten Theils zu Boden, damit sie eine gleichmäßige Entkohlung erfahre, und beginnt sie recht bald fest zu werden, muß zum Luppenmachen geschritten werden. So wie die erste

Luppe unter den Hammer gebracht worden ist, (welches zur Lohhütte unter einem 700 Pfd. schweren schmiedeeisernen Aufwerfhammer geschieht, der mittelst eines oberschlächtigen Wasserrades so getrieben wird, daß er 125 Schläge in der Minute macht) wird während des Zängens desselben die übrige Stahlmasse ebenfalls zu Luppen bearbeitet. Aus einem Einsatz von 350 Pfd. Roheisen werden gewöhnlich 7—8 Luppen gefertigt. Das Luppenmachen und Zängen muß möglichst rasch erfolgen, weil die Masse zuletzt zu stark gart, und die Entkohlung zu weit geht; es muß daher mit möglichst geschlossener Essenklappe gearbeitet werden.

Nachdem die letzte Luppe aus dem Ofen genommen worden ist, wird die Klappe gezogen, und man nimmt die im Ofen zurückgebliebenen Brocken oder ansitzende Stahlmasse mit der Brechstange hinweg. Die im Heerde zurückgebliebene Schlacke wird mit Wasser abgekühlt, und sollte zuviel Schlacke im Ofen sein, so wird ein Theil davon abgestochen, dann aber wieder ein Eiseneinsatz gemacht. Bei einem regelmäßigen Ofengange sollen in einer 12 stündigen Schicht 6 Sätze (Chargen) zu 350 Pfd. Stahlberger weißstrahliges Rohstahleisen verpuddelt werden. — Auf einen Satz rechnet man an Zeit vom Einsetzen bis zum Schmelzen des Roheisens etwa $^3/_4$ Stunden, auf Schlackenzusatz $^1/_4$ Stunde, auf das Garen $^3/_4$ Stunde, auf das Luppenmachen und die Wiederherstellung des Ofens $^1/_4$ Stunde, also im Ganzen für einen Satz 2 Stunden.

Die gezängten Luppen werden unter Kohlenlösche gelegt, damit sie rothglühend bleiben, einige gelangen aber sogleich ins Schweißfeuer. — Die überwölbten Schweißfeuer, welche aus feuerfesten Steinen bestehen, und die beim Puddelofen fallenden Rostkohks verbrauchen, geben eine gute Hitze und ein solches Feuer verarbeitet alle Luppen eines Puddelofens. Die Luppen werden alsdann, wenn sie schlackenrein sind, bei starker Rothglühhitze, und wenn die Schlacke nicht vollständig herausgekommen, bei starker Schweißhitze gut geschweißt und in Quadratstäbe von 1—$1^1/_2$ Zoll ausgestreckt. *)

---

*) Anmerkung. Zu einem Puddelofen, der ununterbrochen die ganze Woche hindurch, während der Werktage, in 12 stündigen Schichten betrieben wird, gehören 2 Puddelmeister und 4 Puddler, zum Hammer und Schweißfeuer 2 Zänger und 1 Schweißer, außerdem 3 Taglöhner und 2 Jungen.

Bei gutem Gange des Puddelofens werden in 24 Stunden 12 Sätze zu 350 Pfd., mithin 4200 Pfd. Roheisen verarbeitet, woraus durchschnittlich 20% Abgang (davon 9% beim Puddeln und 11% beim Ausschweißen), 3360 Pfd. Puddelstahl erfolgen und zwar durchschnittlich 78% ersterer und 22% zweiter und dritter Sorte.

An Steinkohlen sind auf 1000 Pfd. fertigen Puddelstahl erforderlich: zum Puddeln 4,2 Tonnen, zum Schweißen der Luppen 0,8 Tonnen, zusammen 5,0 Tonnen à $7^1/_2$ rheinl. Cubikfuß, etwa à 4 Cent. die Tonne, wobei jedoch die beim Puddelofen fallenden Rostkohks

Für das gute Gelingen der Stahlbereitung wird im Allgemeinen empfohlen, daß das Stahlpuddeln am besten bei Weißglühhitze ausgeführt werden solle, da bei nur angewandter Kirschrothglühhitze der Kiesel sich nicht hinreichend von dem Metall trennt und auch die Schlacke nicht flüssig genug wird, um dann so genügend von dem Metall geschieden zu werden. Wird mit Feineisen gearbeitet, so beginnt man, sobald die Schmelzung vollständig ist, die Masse zu rühren und fährt damit bis zu Ende des Prozesses fort. In die schmelzende Masse wirft man das oben erwähnte Pulver aus $^2/_3$ Kochsalz und $^1/_3$ Braunstein bestehend. Auf etwa 380—400 Thl. Metall wendet man ungefähr $3^1/_2$ Thl. von diesem Pulver an. Die Masse steigt, in Folge der Einwirkung des aus dem Braunstein freiwerdenden Sauerstoffs auf die Kohle des Eisens. Die Operation wird bei der höchsten Temperatur fortgeführt, bis das Metall schweißbar wird und die Körner zusammenhaften. Bei Behandlung von weißem Roheisen wird, sobald die Schmelzung eingetreten ist, kalte Schlacke auf den Heerd geworfen, die Eisenklappe geschlossen und das Rühren begonnen, damit das Metall hart und regelmäßig gekörnt werde. Auf etwa 400 Thl. Eisen wendet man $1^1/_2$ Thl. eines Pulvers an, welches aus $^1/_3$ Kochsalz und $^2/_3$ Braunstein besteht. Die Klappe wird allmählig geöffnet und die Hitze, so lange das körnige Metall nicht schmilzt auf den höchsten Grad gesteigert. Man wirft dann noch $1^3/_4$ Thl. von dem erwähnten Pulver in den Ofen und fährt mit Umrühren fort. Sobald das körnige Metall bis zur Decke steigt, wird der Prozeß unterbrochen.

Dieses hier erwähnte allgemeine Verfahren giebt zwar, im Allgemeinen kurz zusammengefaßt, die oben speciell angeführte Methode an; möchte aber für einen kurzen Ueberblick dennoch nicht überflüssig erscheinen. Auch hätte dieses allgemeine Verfahren dem speciellen eigentlich vorausgehen sollen, es wurde aber in diesem Falle das Umgekehrte für zweckmäßiger gehalten, weil der Leser durch die specielle Beschreibung, mit Hinweis auf die anzuwendenden Oefen, von vorn herein einen genaueren Blick in das ganze Verfahren erhält.

Ein neues Verfahren, Stahl direct aus Roheisen zu fabriciren, besteht darin, daß letzteres in sehr kleine Stücke zertheilt wird, was entweder auf rein mechanischem Wege oder durch Gießen des geschmolzenen Eisens in kaltes und heftig bewegtes Wasser erreicht wird. Dieses auf eine oder andere Weise

---

noch mit verbraucht werden. Auf 1 Centner Puddelstahl beträgt daher der Kohlenverbrauch 0,58. Die Selbstkosten belaufen bei dem Centner Puddelstahl auf 3 Thlr. 26 Sgr. 10 Pf.; diejenigen für einen Centner Rohstahl in derselben Hütte auf 5 Thlr. 5 Sgr. 10 Pf. (Düben).

zertheilte Eisen wird hierauf mit Substanzen gemengt, die Sauerstoff und Wasser bei hoher Temperatur abgeben und dadurch den Kohlengehalt des Roheisens vermindern und die Verunreinigungen entfernen. Man umgiebt das Roheisen in einem Tiegel mit 20% gepulvertem Spatheisenstein und $1\frac{1}{2}$% Braunstein und schmelzt es in einem Stahlofen. Bei höherer Temperatur geben die Zusätze einen Theil ihres Sauerstoffs ihrer Kohlensäure und ihr Wasser ab, die dem Roheisen einen Theil seines Kohlenstoffs entziehen. Sie kommen dann später in Fluß, nehmen die Verunreinigung des Eisens auf und es bleibt im Tiegel ein gleichartiger, zäher und elastischer Stahl zurück. Der erhaltene Stahl wird dann in geeignete Formen gegossen und die so gewonnenen Stäbe werden ausgeschmiedet. Der neue Stahl ist nur schwierig zu schweißen, läßt sich leicht biegen, ohne zu brechen. Die mit dem Stahl angestellten Versuche lieferten gute Resultate. Eisen geht nicht verloren, sondern das Gewicht wird dadurch, daß der Spatheisenstein Eisen abgiebt, noch eher erhöht als vermindert.

Cement- oder Brennstahl wird erhalten, indem man Schmiedeeisen in aus feuerfesten Steinen gebauten Cementiröfen mit Kohle oder kohlehaltigen Substanzen längere Zeit mit Sand überschichtet, glüht, und im Ofen selbst ein bis zwei Tage lang erkalten läßt. Die Erzeugung dieses Stahls aus Stab- oder Schmiedeeisen beruht auf der Fähigkeit des Eisens, beim Glühen mit Kohle Kohlenstoff aufzunehmen und sich in Stahl zu verwandeln, oder vielmehr auf der Fähigkeit des durch Glühen der vorhandenen Kohle entstandenen Kohlenoxyds, an weißglühendes Eisen, unter Bildung von Kohlensäure, Kohlenstoff abzugeben. Zur Ausführung des Verfahrens muß hartes, körniges, aber festes und zähes Eisen in flachen etwa $\frac{3}{8}$ Zoll dicken und $1\frac{1}{2}$—2 Zoll breiten Stäben angewendet werden, welche in kohlehaltigen Substanzen oder sogenanntem Cementirpulver einzuschichten, und mehrere Tage hindurch einer starken Glühhitze auszusetzen sind. Die eingeschlossene Luft bildet mit der Kohle Kohlenoxydgas, welches die erwähnte Wirkung auf das Eisen äußert.

Die Eisenstäbe werden mit dem Cementirmittel, (siehe weiter unten) in Kästen von feuerfestem Thon und Ziegeln (Cementirkästen) gebettet. Die Kästen werden mit Thonplatten bedeckt, und allmählig bis zur Weißglühhitze erhitzt, welche je nach der Größe der Kästen 4—12 Tage unterhalten wird. In der Abbildung 13 sehen wir einen Cementstahlofen. r r sind die Cementirkästen, welche auf feuerfesten Steinen ruhen, während die auf dem Roste g durch den daselbst befindlichen Brennstoff, meistens Steinkohlen, entwickelte heiße Flamme durch viele Kanäle o und Zwischenwände, m, getheilt ist, die Kästen r r umspielt und dann in den obern Raum b gelangt, den man zum Brennen der Thonkästen benutzt, wonach dann die Verbren-

nungsgase bei x entweichen. Das Füllen und Entleeren der Kästen geschieht durch die Oeffnung a und die Oeffnungen s s dienen dazu, um Proben aus dem Kasten zu holen und den Gang der Stahlbildung zu beurtheilen. — Die Cementirkästen sind 8, auch wohl 12 Fuß lang, 26—36 Zoll breit und 28 — 36 Zoll hoch; je niedriger und schmäler sie sind, desto gleichförmiger wird die Beschaffenheit des Stahls. Sie dürfen niemals unmittelbar auf dem Heerde des Ofens ruhen, sondern müssen hohl stehen, damit sie von allen Seiten vom Feuer umspielt werden können.

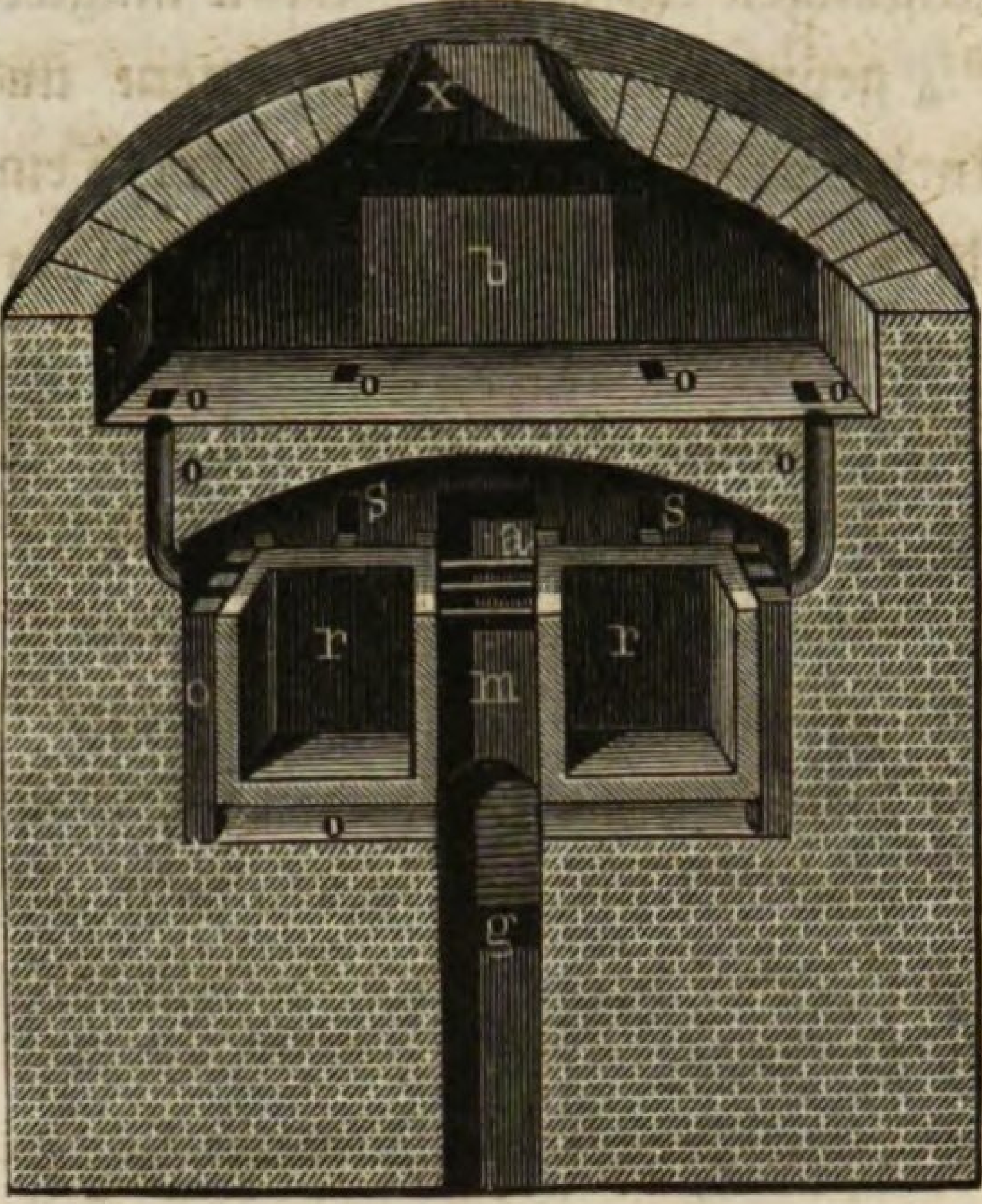


Fig. 13.

Als Cementirpulver bedient man sich eines Kohlenpulvers, aus hartem Holze, namentlich von Eichenholz. Auch pflegt man Asche und Kochsalz zuzusetzen, noch wirksamer ist aber ein Zusatz von Thierkohle oder Thierkohle allein, oder blausaurem Kali. Ein ganz vorzügliches Cementirpulver besteht aus 2 Thl. Ruß, 1 Thl. Kohlenstaub, 1 Thl. Asche und $^1/_2$ Thl. Kochsalz. Auch durch Anwendung von 6 Thl. Graphit und 6 Thl. Kalkstein auf 20 Thl. Eisen soll ein guter Stahl erzielt werden. Ebenso soll sich auch Cementstahl durch Glühen von Stabeisen mit Eisenhammerschlag oder Eisenerzen, Kohle und Braunstein erzielen lassen. Das gewöhnliche Verfahren der Schichtung des Cementpulvers ist, daß man dieses einige Zoll hoch auf dem Boden der Kästen ausbreitet. Die Stäbe auf die hohe Kante neben einander, 1 Zoll vom Kasten und $^1/_4$—$^3/_8$ Zoll von einander entfernt, auf dasselbe legt. Ueber diese erste Schicht Stäbe schüttet man $^1/_3$—$^1/_2$ Zoll hohe Schicht Cementirpulver, legt wieder Stäbe auf und fährt so fort, bis nur 6 Zoll an der völligen Ausfüllung fehlen. Dieser Raum wird dann mit unschmelzbarem, feuchtem Sand ausgefüllt. Die Stäbe dürfen einander oder die Wände der Kästen durchaus nicht berühren; auch muß jeder Luftzutritt vermieden werden, weil sich sonst das Eisen dadurch verschlackt. Der Ofen wird darauf allmählig angefeuert, darf aber erst binnen 24 Stunden den zu dem Cementiren nöthigen Hitzgrad, 90—100°, erreichen, welcher gleichförmig unterhalten werden muß. Es werden einige Probestangen in die Kästen eingesetzt, welche durch besondere Oeffnungen gezogen werden können, um nachzusehen, ob alles Eisen in Stahl verwandelt worden ist.

Die Dauer eines Brandes richtet sich sowohl nach der Größe, als auch

nach dem Brennmateriale, dem Zuge und nach der Stärke der Stäbe; in kleinern Oefen ist er in 5, in größern aber erst in 9—10 Tagen vollendet. Der auf diese Weise erzeugte Stahl ist mit Blasen bedeckt, (weshalb er Blasenstahl genannt wird), welche durch Kohlenoxydgas erzeugt werden, das sich durch Einwirkung der Kohle auf eingemengtes Oxyd oder Schlacke bildet. Durch das Cementiren nimmt rostfreies Stabeisen am Gewichte um 0,22—0,5 % zu. Bevor der Roh- oder Cementstahl in den Handel kommt, wird er zuvor raffinirt oder gegerbt, um ihn gleichartig zu machen; jedoch verliert er, wenn dieses oft wiederholt wird, an Härte, und es ist jedenfalls besser, wenn er an sich schon gleichartig ist und das Gerben als überflüssig betrachtet werden kann, wofür besonders zu empfehlen ist, daß man das beste Eisen zur Cementstahl-Erzeugung nimmt. Ist es aber nöthig, das Raffiniren vorzunehmen, so werden die Quadratstäbe zu dünnen flachen Stäben ausgestreckt, in kaltem Wasser gehärtet, zu 6—8 Stäben übereinander gelegt, und zwar eine härtere und weichere. Man schweißt sie dann zu einem Stabe zusammen, welcher zu einem $^6/_4$ zölligen Quadratstabe ausgereckt wird. Man zerhaut die Stange in der Mitte, biegt sie um, und schweißt beide Enden wieder um, und verfährt also zum zweiten Male. Der Abgang beim Raffiniren ist sehr beträchtlich; er beträgt bei jedem Gerben 7—12 %, und um 1 Centner Stahl zu raffiniren, rechnet man $3^1/_3$—$3^1/_2$ Cubikfuß Steinkohlen. Jedenfalls ist es besser, wenn das Gerben umgangen werden kann; in diesem Falle werden die ausgelesenen Stahlstangen durch Walzen gelassen, wodurch die inneren feinen Risse zusammengeschweißt werden, und endlich gehen die Stangen durch ein Schneidewerk. — Werfen wir nun einige Blicke auf den chemischen Prozeß des Cementirens, so ist nicht zu läugnen, daß dieser ein höchst interessanter ist. Während des Glühens der Eisenstäbe zwischen Kohle nehmen zuerst die an der Oberfläche liegenden Eisentheilchen Kohlenstaub auf. Diesen gekohlten Eisentheilchen wird nun durch die darunter liegenden Eisentheilchen ein Theil des Kohlenstoffs entzogen, worauf an der Oberfläche wieder Aufnahme an Kohlenstoff erfolgt, und so findet durch ein immer weiteres Eindringen eine Kohlung Statt, welche bei gutem Stahl bis in die Mitte der Eisenstäbe sich erstrekt.

Was die Theorie über die Cementstahlbereitung anbetrifft, so ist diese noch keineswegs feststehend. Früher glaubte man, der Kohlenstoff gehe direkt an das Eisen über; sodann wurde die Ansicht ausgesprochen, es entstehe aus dem Sauerstoff der eingeschlossenen Luft und der glühenden Kohle, Kohlenoxydgas, dieses dringe in das Eisen, gebe soviel seines Kohlenstoffs ab, daß Kohlensäure zurückbleibe, welche wiederum durch die glühende Kohle in Kohlenoxydgas verwandelt werde und so fort; aber diese Ansicht scheint

bei Berücksichtigung aller Umstände nicht haltbar; denn Versuche haben gelehrt, daß, wenn man Eisendraht in geschmolzenes Gußeisen taucht und dieses noch längere Zeit glühend erhält, derselbe in Stahl verwandelt wird; und taucht man einen Stab aus Schmiedeeisen in schmelzendes Gußeisen, so verstählt sich derselbe ebenfalls an der Oberfläche. Es zeigt sich also ein Streben zur Herstellung des Gleichgewichts an Kohlenstoffgehalt und es dürfte anzunehmen sein, daß bei der Umwandlung des Eisens in Stahl durch Kohlenoxydgas die Kohlung der an der Oberfläche liegenden Eisentheilchen unmittelbar durch Aufnahme von Kohlenstoff aus den Gasen erfolgt, welcher nach und nach den inneren Theilchen mitgetheilt wird. In ähnlicher Weise wirkt sicher auch der Kohlenstoff des Steinkohlengases auf das Stabeisen, denn Versuche haben gelehrt, daß, wenn Eisenstäbe in Steinkohlengas weißglühend erhalten werden, sich ebenfalls Stahl bildet. Wenn wir nun demnach annehmen, daß der Kohlenstoff in fein zertheiltem Zustande die Stahlbereitung bewirkt und dem früher Gesagten zufolge, berücksichtigen, daß Thierkohle ein wirksameres Mittel zur Erzeugung von Stahl ist, so läßt sich wohl annehmen, daß, da ja auch das blausaure Kali die Stahlbereitung befördert, Cyan (Verbindung von Kohlenstoff und Stickstoff) gleichsam ein Ueberträger ist. Das Cyan bildet mit dem Eisen Cyaneisen, welches aber in Kohleneisen oder Stahl und in Stickstoff zerlegt wird, der entweicht. Auch haben Versuche gelehrt, daß Eisendraht durch Glühen in einer Atmosphäre von Cyangas, durch Glühen mit Cyankalium &c. in Stahl übergeführt wird. Demnach dürfte es gerathen sein, statt Thierkohle und Holzkohle, Cyanverbindungen zur Bereitung des Cementstahls anzuwenden, z. B. blausaures Kali, welches durch die jetzige Bereitungsmethode, mit Hilfe des Stickstoffs der Luft, nicht mehr so kostspielig ist. Man würde bei Anwendung von Cyanverbindungen jedenfalls den Kohlenstoff in einem sehr fein vertheilten Zustand dem Eisen mittheilen und außerdem die nöthige Menge Kohlenstoffs besser berechnen und ermitteln können, während doch das Verfahren, unter Anwendung der verschiedenen Cementirpulver, und namentlich beliebiger Quantitäten Holz- und Thierkohle ein sehr rohes und unsicheres ist, weshalb das Gelingen einer guten Cementation immer nur von der richtigen Unterbrechung des Prozesses abhängt. Es liegt gewiß nach dem Vorausgeschickten sehr nahe, daß genaue Versuche hierüber zu den günstigsten Resultaten führen werden, wenn auch nicht in Abrede gestellt werden kann, daß das Eisen ohne Erzeugung von Cyan, wie bereits angegeben worden ist, durch Eisenhammerschlag oder Eisenerze, Holzkohlen und Braunstein in Stahl übergeführt werden kann. Für diesen Zweck kann z. B. ferner auch das Stabeisen in einem Stahlofen mit gleichen Raumtheilen zerkleinerter Eisenerze und Holz-

kohle umgeben werden, indem gleichzeitig auf je 100 Pfd. Eisenerz, 1/2 Pfd. Braunstein zugefügt wird.

Gußstahl. Um einen gleichförmigen Stahl zu erhalten, wie er selbst durch Gerben nicht erzielt werden kann, läßt sich sowohl der Rohstahl als auch der Cementstahl durch Umschmelzen in feuerfesten Tiegeln unter einer Decke von Glas und Kohle dahin bringen, daß eine gewünschte größere Gleichförmigkeit hervorgerufen wird. Der Stahl wird zu dem Ende in Stücke zerschlagen und in höchst feuerfesten Tiegeln, in Schmelzöfen, welche mit Kohks geheizt werden, geschmolzen. Zuerst werden 12 Stunden lang, die mit Deckeln bedeckten Tiegel angewärmt, dann in eine hohe Hitze gebracht und nun mit größeren Stahlstücken besetzt, indem man sie schließlich mit kleineren Stücken vollends anfüllt. Hierauf werden die Deckel wieder aufgelegt und die hohe Hitze wird unterhalten. Nach vier Stunden ist die Schmelzung erfolgt, wovon man sich bei Abnahme der Deckel überzeugt und dann zum Guß schreitet, wozu gußeiserne Formen dienen. — Die Tiegel fassen 30 — 100 Pfd. und können zu 3 oder höchstens zu 5 Schmelzungen benutzt werden. Da der Gußstahl oft Risse und feine Sprünge zeigt, so werden die erkalteten ausgegossenen Barren angewärmt und unter Walzen gestreckt, eine Operation, die viele Vorsicht erfordert.

Auch durch Zusammenschmelzen von Stabeisen und Kohlenstaub, so wie durch Schmelzen von Eisen mit 2% Ruß, in bedeckten Tiegeln, läßt sich Gußstahl erzielen. Ferner hat man auch durch Zusammenschmelzen von Spiegeleisen und Stabeisen Stahl dargestellt, dessen Geschmeidigkeit, Schweißbarkeit und Härte von dem Zusatze an Stabeisen abhängt. Ueber die Darstellung von Gußstahl durch Zusammenschmelzen von Gußeisen und Stabeisen sind Versuche angestellt worden, welche zu sehr günstigen Resultaten geführt haben. Schmiedeeisen löst sich selbst in größern Stücken, leicht in schmelzendem Spiegeleisen, welches wegen seiner großen Reinheit und des ziemlich beständigen Kohlenstoffsgehalt allein anwendbar ist, und es entsteht dann Stahl. Man hat bei derartigen Versuchen den Gehalt an Kohlenstoff im Spiegeleisen zu 5,6% und den des Schmiedeeisens zu 0,25% angenommen. — 25 Pfd. Schmiedeeisen und 2 Pfd. Spiegeleisen schmolzen vollständig zu einem Stahl, dessen Kohlenstoffgehalt nur 0,6% betrug. Den vorzüglichsten und härtesten lieferten solche Güsse, bei denen der Kohlenstoffgehalt zu 1,5—1,6% sich berechnete, und die aus 24—25 Pfd. Schmiedeeisen und 8 Pfd. Spiegeleisen erzielt werden. Der auf diese Weise dargestellte Stahl soll für manche Zwecke sehr brauchbar sein, für andere nicht. Ja es ist sogar gelungen, durch Zusammenschmelzen von Roheisen und Stabeisen Gußstahl in großen und ganz gleichförmigen Stücken von 50 Ctr. und mehr darzustellen, so daß ein solcher Stahl zu Kanonen, Wagen-

achsen u. s. w. benutzt werden kann, wozu man früher sich eines theuereren Materials bedienen mußte.

Ein guter Stahl besitzt eine graulich-weiße Farbe, die ins Weiße übergeht; ist, obgleich metallglänzend, nicht stark glänzend, von körnigem, gleichartigem Bruch. Er läßt sich, dem Schmiedeeisen gleich, im glühenden Zustande schmieden und schweißen, muß aber, um eine Entkohlung zu vermeiden, vorsichtiger behandelt werden. Er ist ebenfalls schmelzbar, wie das Gußeisen, und vereinigt die Eigenschaften dieses Eisens mit dem des Schmiedeeisens. Der Stahl ist dichter, als Eisen und weit mehr zur Politur geeignet; sein spec. Gew. wechselt zwischen 7,6 — 7,8 im Mittel 7,7, so daß ein Cubikzoll 9,4 Loth wiegt; am dichtesten ist Gußstahl, am weichsten der Cementstahl.

Ein wesentlicher Charakter des Stahls ist, daß, wenn er schnell abgekühlt oder abgelöscht wird, er eine bedeutende Härte und Sprödigkeit erhält, eine Eigenschaft, welche ihm den hohen technischen Werth verleiht. Die größere oder geringere Schmiedbarkeit des Stahls, so wie der Grad der Härte nach dem Ablöschen sind von der Größe des Kohlenstoffgehalts abhängig, welcher zwischen 1—2% wechselt. Mit dem steigenden Kohlenstoffgehalt nehmen Härte und Festigkeit fortschreitend zu; jedoch scheint bei 1,4—1,5 die Grenze erreicht zu sein, bei welcher der Stahl nach dem Härten die größte Härte, aber auch zugleich die größte Festigkeit zeigt. Bei mehr Kohlenstoffgehalt nimmt die Härte zwar immer zu, aber Schweißbarkeit und Festigkeit werden vermindert, so daß ein Stahl von 1,7% nur noch geringe Schweißbarkeit besitzt, und bei 1,9% derselbe in der Hitze kaum mehr schmiedbar ist; bei 2% zerfällt er unter dem Hammer und man wird den Stahl dann schon Roheisen nennen können.

Folgende Analysen belehren uns über die Zusammensetzung verschiedener Stahlsorten hinsichtlich der Beimengung.

	Nro. I.	Nro. II.	Nro. III.
Kohlenstoff	1,70	0,97	1,43
Schwefel	Spur	Spur	1,00
Kiesel	0,04	0,58	0,52
Kupfer	0,38	0	—
Mangan	—	0	—
Arsen	—	—	0,93
Antimon	—	—	0,12
Stickstoff	—	—	0,18*)

*) Anmerkung. Nro. I. Edelstahl aus Siegen. Nro. II. Stahl nach Siegener Art gefrischt aus steirischen Flossen. Nro. III Englischer Rasirmesserstahl.

Gehärteter Stahl verhält sich wie gehärtetes Stabeisen und muß zugleich einen hohen Grad von Zähigkeit besitzen; gehärteter Stahl muß eine solche Härte annehmen, daß er von der besten Feile nicht angegriffen wird und Glas schneidet. Guter Stahl ist biegsam, elastisch, und je mehr er diese Eigenschaften besitzt, desto größer ist auch seine Festigkeit. Um ihn in einen magnetischen Zustand zu versetzen, ist ein längeres Magnetisiren erforderlich, als beim Stabeisen, er hat aber auch eine größere Kraft.

Der Stahl dehnt sich, von 0—100° erwärmt, um $^1/_{900}$ aus und zeigt beim Erwärmen verschiedene Farben. Erhitzt man z. B. ein blankes Stahlstäbchen bis zu 221°, so wird dasselbe blaßgelb und dies ist die Temperatur, bei welcher man z. B. die Lanzetten und ähnlich feine schneidende Instrumente anläßt. Feine Rasirmesser und die meisten chirurgischen Instrumente werden bis 230° erhitzt und erhalten dann eine blasse Strohfarbe. Gewöhnliche Rasirmesser und Federmesser erhitzt man bis 240°, wobei sie eine goldgelbe Farbe erhalten; Scheeren, Meißel für Eisen bis 250°, wodurch sie braun gefärbt werden; Aexte, Hobeleisen, Taschenmesser werden erhitzt, bis sich purpurfarbene Flecken zeigen (bis zu 265°); Tischmesser, größere Scheeren bis zur Purpurfarbe (bis zu 275°); Klingen, Uhrfedern bis zu hellblauer Färbung (285°); Feine Sägenblätter, Bohre und überhaupt solche Instrumente, welche eine bedeutende Zähigkeit haben müssen, bis zur indigoblauen Färbung (295°); Handsägen, welche durch Feilen geschärft werden, bis zur dunkelblauen Färbung (bis zu 315°). Diese Operation, dem Stahl durch Erhitzen, bei verschiedenen Temperaturgraden, eine andere Färbung zu ertheilen, nennt man das Anlassen, wovon weiter unten mehr die Rede sein wird.

Das Härten des Stahls ist die plötzliche Abkühlung des glühenden Stahls in kalten, am zweckmäßigsten in tropfbarflüssigen Substanzen, wodurch er eine glatte, vollkommen metallisch=glänzende Oberfläche und ein feineres Korn erhält. Ferner wird er sehr hart und fest, bei einer zu starken Erhitzung, nimmt aber die Festigkeit ab, während Härte und Sprödigkeit zunehmen. Es ist daher der richtige Hitzegrad im höchsten Grade wesentlich. Derselbe liegt zwischen 40 — 80°. Da aber hier ebensoviel Spielraum gelassen worden ist, so leuchtet wohl ein, daß die richtige Erhitzung der Er=

Was den Gehalt an Kohlenstoff allein anbetrifft, so lieferte die Untersuchung verschiedener Stahlsorten folgende Resultate:

	Nro I.	Nro. II.	Nro. III.
Gebundener Kohlenstoff	0,416	1,157	0,950
Eingemengter Kohlenstoff	0,080	0,110	0,220

Nro. I. Weicher Cementstahl aus Elberfeld. Nro. II. Rheinländischer Gußstahl. Nro. III. Bester Gußstahl von Sheffield.

fahrung und dem Auge des Arbeiters überlassen bleiben darf. Hat der Stahl ein feines weißes glänzendes Korn erhalten, so beweist diese Eigenschaft, daß die Hitze zweckmäßig gewählt war.

Das Ablöschen des geglühten Stahls, zum Zweck des Härtens, geschieht gewöhnlich in kaltem Wasser; je kälter das Wasser ist, desto härter wird bei gleicher Erhitzung der Stahl und umgekehrt. Weiches Wasser härtet weniger als hartes oder Salzwasser, verdünnte Mineralsäuren, z. B. Salpetersäure und Schwefelsäure, welche bessere Wärmeleiter sind. Auch kann man Quecksilber zum Ablöschen nehmen, wodurch der Stahl aber spröder und brüchiger wird. Ferner läßt sich Weingeist, ein Brei von Kreide und Wasser, zum Härten schneidender Instrumente, Talg und Oel benutzen, wodurch aber nur eine geringe Härte erlangt wird. Die Uhrmacher härten z. B. stählerne Wellengetriebe in Talg. Salzwasser, Soole, Urin werden zum Härten von Feilen vorgezogen. In England giebt man Knochenasche ins Salzwasser.

Auch pflegt man wohl Horn, Klauen oder Lederabfälle zu brennen und in feines Pulver verwandelt, zum Härten zu benutzen; ein solches Pulver wendet man z. B. in Sheffield zum Härten der Gußfeilen an. Auf 4 Pfd. solchen Pulvers nimmt man 1/2 Pfd. Ofenruß und 1/4 Pfd. Kochsalz. Das innig gemischte Pulver wird mit etwas Thon oder Letten vermengt, mit Wasser zu einem Brei gerührt und etwas Essig oder Bierhefe hinzugesetzt. Mit diesem dünnen Brei werden die Feilen dünn bestrichen, in warmer Luft langsam getrocknet, im Feuer oder Heerdofen gleichförmig bis zur Kirschrothglühhitze erwärmt und endlich in das Härtewasser, die Spitze der Feile voran, und zwar senkrecht hineingetaucht. Das Härtewasser besteht aus einer Auflösung von Kochsalz in Regenwasser. Haben die Feilen dieses verlassen, so werden sie so lange in verdünnte Schwefelsäure hineingetaucht, bis sie von dem Ueberzug befreit sind und durch Bürsten in der verdünnten Schwefelsäure ihre schöne weiße Farbe erhalten haben. Alsdann trocknet man die Feilen in warmer Luft und ölt sie in gewöhnlicher Weise ein.

Zur Wiederherstellung des verbrannten Stahls, welcher, wenn er zu stark erhitzt ist, seine Eigenschaften verloren hat, wird gewöhnlich derselbe unter einem mit Wasser benetzten Hammer abgehämmert und das Härten vorsichtig wiederholt, wiewohl wenn er stark verbrannt ist, der Schaden sich nicht wieder gut machen läßt. Auch hat man verschiedene Mischungen empfohlen, in welche man den Stahl im rothglühenden Zustande eintaucht. So z. B. 1 Pfd. Talg, 1/4 Pfd. schwarzes Pech, geschmolzen, dazu 3/4 Pfd. Salmiak, 1/4 Pfd. Blutlaugensalz, 3 Loth schwarzen Pfeffer, 2 Loth Seife, eine Handvoll Kochsalz oder 10 Pfd. Harz, 5 Pfd. Fischthran, 2 Pfd. Talg, 8 Loth Asa foetida. Jedoch hat man erkannt,

daß nicht die Zusammensetzung dieser Mischungen, sondern die Temperaturen, welche sie und der Stahl besitzen, die wesentlichsten Ursachen der Wiederherstellung sind. Auch hat man verschiedene Vorschriften gegeben, Eisen mit Gußstahl durch Schweißen zu vereinigen, wozu früher Borax angewendet wurde, nämlich: 61 Thl. Borax, 17$^1/_4$ Thl. Salmiak, 16$^3/_4$ Thl. Blutlaugensalz, 5 Thl. Kolophonium. Borax und Salmiak werden zu diesem Zweck in gepulvertem Zustande erhitzt, bis sie in des ersteren Krystallwasser schmelzen. Man setzt etwas Wasser hinzu und fährt mit dem Erhitzen so lange fort, bis die Ammoniakentwicklung fast aufgehört hat. Darauf schüttet man unter die schmelzende Masse, unter fortwährendem Umrühren, ohne Zusatz von Wasser, das gepulverte Blutlaugensalz und das Kolophonium, bis das Ganze ein dicker Brei geworden ist, welchen man sodann zu einer dünnen Schicht ausbreitet und bei gelinder Wärme trocknet.

Eine andere Vorschrift zu einem Schweißmittel ist: 41,5 Borsäure, 35,7 trocknes Kochsalz, 15,5 Blutlaugensalz, 8 calcinirtes kohlensaures Natron. Ferner ist Mauermörtel, und zwar ein mehr lehmiger als sandiger, als vortheilhaft angegeben worden. Cyankalium oder Cyannatrium mit entwässertem Borax gemischt, liefert gleichfalls ein Schweißmittel. Man mischt 7 Thl. trocknes Blutlaugensalz mit 2 Thl. calcinirter Soda zu einem Gemenge, welches schon für sich anwendbar ist. Für die schwerer schweißbaren Stahlsorten setzt man jedoch eine ansehnliche Menge des calcinirten Borax zu, die durch die Erfahrung bestimmt wird.

Das Verstählen oder die Verwandlung der Oberfläche des Eisens in Stahl wird namentlich bei gröberen Geräthen und Werkzeugen, welche nur an einem Theil des Körpers hart zu sein brauchen, angewendet. Diese Operation wird ausgeführt, indem man den zu verstählenden Gegenstand auf der Oberfläche mittelst Smirgel reinigt, ihn mit einem kohlehaltigen Cementpulver einschichtet, und in einem gewöhnlichen Windofen ohne Gebläse glüht. Der Theil, welcher gehärtet werden soll, wird dann in der Härteflüssigkeit abgelöscht und die in der Masse noch verbleibende Hitze benutzt, um die richtige Anlauffarbe hervorzubringen, d. h. das gehärtete Eisen zu tempern. Hierbei kommt es nun häufig vor, daß das gehärtete Ende, Härterisse bekommt, ein Uebelstand, der sich durch einen einfachen Kunstgriff verhindern lassen soll. Es wird nämlich empfohlen, den Gegenstand umgekehrt in die Härteflüssigkeit zu tauchen, so, daß das zu härtende Ende zuletzt von derselben berührt und überspült wird. — Um Eisen an der Oberfläche in Stahl zu verwandeln, wird dasselbe im glühenden Zustande mit Blutlaugensalzpulver oder mit Boraxpulver überstreut, Mittel, die schon seit langer Zeit für diesen Zweck angewandt worden sind.

Das Anlassen oder Tempern des Stahls, welches durch Erhitzen

erzielt wird, besteht darin, daß dem Stahle ein farbiges Anlaufen ertheilt wird, wie bereits bei den Eigenschaften des Stahls, hinsichtlich des Verhaltens gegen Wärme, erwähnt worden ist. Bei dem Erhitzen bildet sich auf der Oberfläche des Stahls eine durchsichtige Schicht von Oxyd und man sagt: der Stahl läuft an, und zur richtigen Beurtheilung der Temperatur und des davon abhängenden Härtegrades bedient man sich der erwähnten Anlauffarben. Da es aber ziemlich schwierig ist, ein Stahlstück gleichförmig zu erwärmen, so bedient man sich zuweilen zu diesem Zweck der Metallbäder Man benutzt verschiedene Legirungen, die man bis zu ihrem Schmelzpunkt erhitzt. In das geschmolzene Metall wird der glasharte Stahl so lange eingetaucht, bis er die Temperatur des Metallbades angenommen hat. Die Metallbäder müssen natürlich, je nach der verschiedenen Anlauffarbe, in verschiedenen Verhältnissen zusammengesetzt sein, z. B. für Lanzetten oder für die kaum blaßgelbe Farbe: 7 Thl. Blei, 4 Thl. Zinn; Rasirmesser: 8 Thl. Blei, 4 Thl. Zinn; Federmesser: 8½ Thl. Blei, 4 Thl. Zinn; Scheeren: 14 Thl. Blei, 4 Thl. Zinn; Aexte, Hobeleisen, Taschenmesser: 19 Thl. Blei, 4 Thl. Zinn; Klingen, Uhrfedern: 48 Thl. Blei, 4 Thl. Zinn; Dolche, Bohre, feine Sägen: 50 Thl. Blei mit 2 Thl. Zinn.

Jedoch haben auch diese Metallbäder ihre Schattenseiten, da bekanntlich ein geschmolzenes Metall über seinen Schmelzpunkt erhitzt werden kann und nur dann seine Schmelztemperatur erhält, wenn man stets starres Metall in das geschmolzene einträgt.

Damascirter oder Damascener Stahl wird derjenige Stahl genannt, welcher durch Aetzen der vorher polirten Oberfläche, mittelst verdünnter Säuren, Schattirungen oder ungleichförmige Adern (Damascirung) von dunkler und heller Farbe zeigt, eine Eigenschaft, welche der Stahl auch durch Umschmelzen nicht verliert, und welche von einer ungleichartigen Beschaffenheit des Stahls abhängt; denn je gleichartiger und weicher derselbe ist, je weniger Kohlenstoff er enthält, desto weniger tritt die Damastbildung hervor. Man hat sie daher durch die Annahme zu erklären gesucht, daß der Kohlenstoff mit dem Eisen in verschiedener Weise verbunden sei, und daß diese verschiedenen Kohlenstoffverbindungen, je nach ihrer größern oder geringern Neigung, zu krystallisiren, sich trennen. Der ungleichartige Roh- und Cementstahl, welcher aus Gemengen von sehr hartem und sehr weichem Stahl besteht, liefert einen sehr groben, aber starken Damast; selbst Stabeisen entwickelt in einem niedern Grade dieselbe Erscheinung; man pflegt daher wohl härteren und weicheren Stahl, oder statt des letzteren, auch Stabeisen auf eine regelmäßige Weise zusammen zu schweißen, so daß die gleichartige Masse des härteren Stahls die Schneide bildet und der weiche Stahl die Festigkeit im Innern vermehrt. Diese Anfertigung des sogenannten

künstlichen Damastes aus Stahl und weichem Eisen findet, z. B. im Orient, ganz gewöhnlich Statt.

So gleichartig der Gußstahl auch sein mag, so läßt sich doch annehmen, daß bei langsamem Erkalten eine Trennung der Stahlmasse in verschiedene Kohlenstoffverbindungen des Eisens stattfindet, von denen die eine in die andere krystallisirt und von verdünnten Säuren in verschiedenem Grade angegriffen wird, wodurch sich auf der polirten Oberfläche jene Zeichnungen entwickeln. Langsames Erkalten bedingt leicht Höhlungen; man verfährt daher in folgender Weise: man läßt ihn durch Eingießen in eiserne Eingüsse zwar schneller erkalten, glüht aber dann die Stahlstangen bei gänzlichem Abschluß der Luft längere Zeit, wodurch sich die verschiedenen Kohlenstoffverbindungen ebenso gut entwickeln, als durch langsames Erkalten. Hierdurch wird der Stahl zugleich weich und leicht bearbeitbar. Der Damast verliert sich natürlich durch Umschmelzen und kann nur durch eine ähnliche Behandlung nach dem Schmelzen wieder hervorgerufen werden. Jedoch der durch Zusammenschweißen von Stahl und Eisen erzeugte Damast verliert die Eigenschaft gänzlich, was z. B. bei dem sogenannten indischen Wootz nicht der Fall ist. Wootz wird nämlich eine Stahlmasse genannt, die man in Ostindien durch Zusammenschmelzen von Roheisen mit verschiedenen Pflanzensubstanzen erzielt. Das Gemenge wird in Schmelztiegel gebracht und darin mit Blättern einer Asclepiasart bedeckt. Die Tiegel werden mit feuchtem Thon beklebt und in einem Ofen bei möglichst niederer Temperatur ungefähr 2½ Stunden lang erhitzt. — Das ursprüngliche Gemenge besteht aus Roheisen in zerhacktem Zustande mit 10% zerschnittenem Holze einer Cassiaart. Der Wootz kommt in kleinen Broden in den Handel und ist von vorzüglicher Beschaffenheit; er zeigt beim Aetzen sehr schöne Damastzeichnungen. Eine Untersuchung ergab in demselben: 1,333 gebundenen Kohlenstoff, 0,312 freien Kohlenstoff, 0,045 Kiesel, 0,081 Schwefel, 0,037 Arsen.

Legirungen des Stahls. Durch Zusammenschmelzen des Gußstahls mit mehren edlen Metallen, so z. B. namentlich mit Silber (1/5%), Platin, Rhodium (1—2%) hat man eine Art Damaststahl erhalten, welcher bei plötzlichem Erkalten die charakteristischen Zeichnungen nicht verliert. Diese Stahlarten sollen die zur Darstellung von schneidenden Instrumenten erforderlichen Eigenschaften, Härte und Festigkeit in hohem Grade besitzen. Jedoch ist man neuerer Zeit zu der Ansicht gekommen, daß nicht der geringere Zusatz der edlen Metalle, sondern das Umschmelzen den Stahl verbessert, denn Untersuchungen haben gelehrt, daß der Gußstahl ohne Zusatz eben so sehr verbessert wird, als mit Zusatz der eben erwähnten Metalle.

Anwendung des Stahls.

Die Anwendung des Stahls ist bekanntlich außerordentlich mannichfaltig und geht zum Theil aus dem Gesagten hervor. Aber es mag hier noch das Graviren und Aetzen in Stahl (Stahlstich) erwähnt werden, wozu man Platten aus Gußstahl benutzt, welche auf der Oberfläche gekohlt werden, um sie zum Graviren geeignet zu machen, indem man sie nach dem Graviren wieder in Stahl verwandelt. Der Entkohlungsprozeß der Stahlplatte wird in einer gußeisernen Büchse, in einer Umgebung von reiner Eisenfeile, durch längeres oder kürzeres Glühen ausgeführt; nach allmähligem Erkalten wird die Platte gravirt und darauf gehärtet, d. h. wieder in Stahl verwandelt; in einer mit Lederkohle gefüllten Büchse erhitzt und mehrere Stunden lang in Rothglühhitze erhalten. Hierauf taucht man die glühende Platte in kaltes Wasser und zieht sie vor dem völligen Erkalten wieder heraus, um Risse und Sprünge zu vermeiden. Eine solche harte gravirte Platte wird dann als Matrize (Form, Modell) benutzt, um mittelst derselben Patrizen anzufertigen, die zur beliebigen Uebertragung auf andere Platten benutzt werden. Zur Anfertigung der Patrizen dient eine Walze von Gußstahl, die eine so große Oberfläche besitzen muß, daß diese die Platte gerade bedeckt. Die Walze wird auf der Oberfläche gekohlt und sodann gegen die Matrize gepreßt, so daß sich die Zeichnung auf die Patrize rein überträgt und auf dieser erhaben zum Vorschein kommt. Darauf wird die Patrize eben so gehärtet, wie die Matrize, und kann nun angewendet werden, um auf Kupfer oder weich gemachte (entkohlte) Stahlplatten dieselbe Zeichnung zu übertragen, welche letztere dann wieder gekohlt, gehärtet und blau angelassen werden muß, um sie zum Abdrucke vorzubereiten.

Außerdem ist auch ein bequemes Verfahren, in Stahl zu ätzen, üblich, indem die Zeichnung in den Stahl mittelst einer Aetzflüssigkeit eingeätzt wird. Als solche benutzt man stark verdünnte, rein chemische Salpetersäure, eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, salpetersaurem Silberoxyd, schwefelsaurem Kupferoxyd ꝛc. Gute Dienste soll eine aus 4 Maß stärkstem Holzessig, 1 Maß starkem Weingeist und 1 Maß starker Salpetersäure ꝛc. bestehende Aetzflüssigkeit leisten, und als vorzüglich wird eine Auflösung von 2 Thl. Jod und 5 Thl. Jodkalium in 40 Thl. Wasser empfohlen.

Eisenoxydul- und Eisenoxydsalze.

Die Eisenoxydulsalze oder Verbindungen des Eisenoxyduls mit Säuren sind in wasserhaltigem Zustande grün, in wasserfreiem weiß; der Luft ausgesetzt, werden sie gelb oder braun, indem das Oxydul in Oxyd übergeht. Aus ihren Lösungen scheidet sich an der Luft ein basisches Oxydsalz ab. Die

wichtigsten Salze des Oxyduls sind das schwefelsaure, phosphorsaure und kohlensaure Eisenoxydul.

Schwefelsaures Eisenoxydul oder Eisenvitriol (auch grüner Vitriol oder Kupferwasser genannt). In wasserfreiem Zustande (FeO, SO_3; — in 100 Thl. 47,4 Eisenoxydul und 52,6 Schwefelsäure) krystallisirt, wie er in den Handel kommt, mit 7 M.-G. Wasser = $FeO, SO_3 + 7 HO$; — in 100 Thl. 54,67 schwefelsaures Eisenoxydul, 45,33 Wasser oder in chemisch-reinem Zustande 26,10 Eisenoxydul, 29,90 Schwefelsäure und 44,00 Wasser. Die Krystalle erscheinen in schiefen rhombischen Säulen von grasgrüner Farbe, schmecken zusammenziehend und zerfallen in trockner Luft zu einem weißen Pulver von schwefelsaurem Eisenoxydul. In der Rothglühhitze wird dieses Salz in schweflige Säure, Schwefelsäure und Eisenoxyd zersetzt. Durch Chlor, Untersalpetersäure und Salpetersäure wird es in Oxydsalz verwandelt; mit dem ersteren geht die Oxydation in der Weise vor sich, daß das Chlor sich mit einem Theil des Eisens zu Eisenchlorid verbindet und der freigewordene Sauerstoff an das unzersetzt gebliebene Eisenoxyd tritt; mit den beiden letzten Körpern geschieht die Oxydation durch Zersetzung derselben, wobei Stickoxydgas entweicht.

Der Eisenvitriol findet sich in der Natur in unreinem Zustande als neueres Erzeugniß, namentlich in Folge der Zersetzung des Wasserkieses in alten und neuen Grubenbauten im Rammelsberg am Harz, bei Meißenheim in Rheinbaiern, am Erzgebirge, bei Sterzing und Häring in Tyrol, im Braunkohlenlager in verschiedenen Gegenden, z. B. Tschirmig in Böhmen.

Der Wasserkies verwandelt sich durch Einwirkung der Luft und Feuchtigkeit, also durch Verwitterung, in schwefelsaures Eisenoxydul. Alle Gesteine, welche eine namhafte Menge davon enthalten, geben mithin durch längere Zeit der Verwitterung Eisenvitriol ab. So erhält man ihn aus den Substanzen, welche zur Alaunfabrikation angewendet werden, da diese gewöhnlich Schwefeleisen führen, bei der Alaunbereitung. Das Schwefeleisen wird durch Rösten der Alaunerze in Eisenvitriol und Eisenoxyd übergeführt, und man gewinnt dann ersteren durch Abdampfen der eisenhaltigen Mutterlaugen als Nebenproduct. Ebenso lassen sich auch Torf, Braunkohle und Thonschiefer 2c., im Fall sie hinreichend Schwefeleisen enthalten, auf Vitriol benutzen.

Auch der dem Magnetkies entsprechende Rückstand von der Gewinnung des Schwefels aus Schwefelkies (Schwefelabbrände), welcher sich an der Luft sehr leicht und rasch zu Eisenvitriol oxydirt, verhält sich in ähnlicher Weise. Wo eine theilweise Abscheidung des Schwefels aus dem Kiese zum

Zweck seiner weitern Benutzung nicht vortheilhaft erscheint, schichtet man die schwefelkieshaltigen Gesteine oder reineren Kiese in Haufen oder Stadeln mit Brennmaterialien und röstet sie ab, wobei sich ein Theil des Schwefels verflüchtigt, ein anderer Theil als schweflige Säure entweicht, während sich ferner eine Verbindung, aus 7 M.=G. Eisen nebst 8 M.=G. Schwefel bestehend, bildet, so wie auch durch stellenweise Einwirkung zu großer Hitze Eisenoxyd entsteht. Das rückständige Schwefeleisen zeigt ein ähnliches Verhalten, wie der Wasserkies und liefert durch Verwitterung Eisenvitriol.

Die Schwefelkiese oder Wasserkiese, oder die an diesen Verbindungen reichen Erze werden durch Verwittern oder Rösten in sogenannte Vitriolerze umgewandelt. Gewöhnlich werden sie der Verwitterung auf sogenannten Auslaugebühnen überlassen und von Zeit zu Zeit in dem Maße, als sich darin Vitriol bildet, mit Wasser ausgelaugt. Die Auslaugebühnen sind große hölzerne Kästen, deren wasserdichter, aus Stein oder Thon gebildeter Boden in der Mitte zusammengeneigt eine Rinne bildet, durch welche die herabsinkende Lauge in große Behälter fließen kann. Auch pflegt man statt dieser wohl an den der Verwitterung ausgesetzten Haufen eine etwas abschüssige Sohle anzubringen, damit die Lauge, welche mittelst auffallenden Regens oder Begießens von Wasser erhalten wird, ablaufen kann.

Die durch Rösten vorbereiteten Erze liefern gleich nach Beendigung der Röstung eine reiche Lauge, später, während des Verwitterns eine schwächere. Diese letztere wird dann auch, theils um sie stärker zu erhalten, theils um als Auslaugewasser zu dienen, wiederholt auf die Erze gegossen. Die verwitterten Erze werden nun, damit die oxydirende Wirkung fortschreite, von Zeit zu Zeit umgeschaufelt. Das Auslaugen und Verwittern setzt man fort, bis die Erze erschöpft sind, mischt aber den frischen Erzen wieder einen Theil der ausgelaugten hinzu, da hierdurch die Verwitterung befördert werden soll. Der Oxydationsprozeß schreitet mehr oder weniger rasch vorwärts, oft so rasch vor, daß die freiwerdende Wärme ja sogar Erhitzung bewirken kann. Das Auslaugen wird vorgenommen, wenn sich das Salz durch Ausblühen an den Haufen ansetzt.

Die durch Auslaugen erhaltene Rohlauge, welche gewöhnlich nur 7—8% Vitriol enthält, wird durch Eindampfen in großen Bleipfannen auf einen Gehalt von 20% gebracht, eine Operation, die man den Vorsud nennt. Hierbei oxydirt sich ein Theil des Salzes zu schwefelsaurem Eisenoxyd, wodurch die Abscheidung von unlöslichen basischen Salzen erfolgt, welche man in Kästen, worin die Lauge auf den Vorsud gelangt, absetzen läßt, und als rothe Farbe benutzt. Um einer von Neuem erfolgenden Bildung des Oxydsalzes im Verlaufe der Klärung vorzubeugen, bringt man Eisen in die Läuterkästen,

welches das Eisenoxyd reducirt, seine Neubildung größtentheils hindert und etwa vorhandenen Kupfervitriol unter Abscheidung des Kupfers zersetzt. Nachdem die Lauge durch Klären von basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd und Gyps 2c. getrennt ist, schreitet man zum Garsieden (Garsud), wodurch eine Concentration der Lauge auf etwa 48% Vitriol bezweckt wird. Dieses Sieden wird in Bleipfannen oder Abdampfkösen, wie sie beim Alaun erwähnt worden sind, 30 Stunden lang fortgesetzt. Hierauf läßt man kurze Zeit abklären und bringt die Lauge in Krystallisationsgefäße, entweder hölzerne Kästen oder gemauerte Cisternen, und läßt darin das Krystallisiren vor sich gehen, indem man es durch eingesenkte Stäbe zu befördern sucht. — Die Mutterlauge kann man zum Theil beim Garsieden, theils beim Vorsieden zusetzen, endlich auch auf die Auslaugebühne zurückbringen. Auch dient sie mitunter zur Darstellung der Nordhäuser Schwefelsäure, für welchen Zweck sie zu einer trocknen Masse eingedampft und mit unreinen Vitriolkrystallen oder Abfällen derselben (Vitriolschmant) calcinirt wird. War der Schwefelkies von thonerdehaltigen Mineralien begleitet, so findet sich oft in der Mutterlauge eine solche Menge schwefelsaure Thonerde, daß dieselbe auf Alaun benutzt werden kann, und sehr häufig ist die Darstellung von Alaun mit der von Eisenvitriol verbunden.

Mitunter kann auch der Eisenvitriol aus dem Grubenwasser künstlich dargestellt werden, aber dieser so wie jener auf die beschriebene Weise dargestellte, enthalten mancherlei fremde Bestandtheile, die auch für manche technische Zwecke schädlich sind. Ein öfteres Umkrystallisiren bringt eine größere Reinheit hervor. Ferner erhält man den Eisenvitriol in kleinerem Maße als Nebenproduct, wenn man, zur Entwickelung von Wasserstoff, Eisen und verdünnte Schwefelsäure verwendet, und will man reinen Vitriol darstellen, so muß man eben Eisen und verdünnte Schwefelsäure nehmen, die Flüssigkeit verdampfen und krystallisiren lassen. — $Fe + SO_3 + 8\,HO$ liefern $FeO, SO_3 + 7\,HO + H$.

Die bei der Krystallisation sich an in die Lauge hineingestellte Holzstäbe absetzenden Krystalle nennt man Traubenvitriol, während der sogenannte Schwarzvitriol, welcher im Handel vorkommt, ein durch verschiedene Metallsalze verunreinigter Eisenvitriol ist, der aber auch zuweilen auf den Hüttenwerken angefertigt wird, indem man Eisenvitriol durch einen Aufguß von Erlenblättern oder Galläpfeln schwarz färbt.

Prüfung der Reinheit.

Das schwefelsaure Eisenoxydul oder Eisenvitriol muß sich in Wasser vollständig lösen, aus grasgrünen, hellen, nicht theilweise verwitterten (weiß-

überzogenen) oder durch Einwirkung der Luft oxydirten (braunfleckigen) Krystallen bestehen, welche beim Zerreiben und Trocknen bei 100° C. 44% Wasser verlieren. Die Lösung desselben darf durch Schwefelwasserstoff nicht getrübt werden, ein blankes Eisen in dieselbe gestellt, darf nicht einen rothen Ueberzug annehmen und mit Ammoniak versetzte Flüssigkeitsschicht, welche sich über dem Niederschlag bildet, darf nicht blau sein (Kupfer). Ist der durch Ammoniak erzeugte Niederschlag braun, so war Eisenoxydsalz zugegen. Nach dem Abfiltriren der mit Ammoniak versetzten Lösung und Abdampfen darf sich nicht ein weißer Niederschlag bilden (Zink). Ferner darf die mit überschüssigem Aetznatron versetzte Lösung von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirt nach dem Sättigen mit Säuren und Zugießen von kohlensaurem Natron nicht einen Niederschlag geben (Zinkoxyd und namentlich Thonerde, die sich in verschiedenen Eisenvitriolsorten findet, und mancher Anwendung schädlich ist).

Anwendung.

Der Eisenvitriol erleidet mancherlei Anwendung, so zur Darstellung anderer Eisenverbindungen, des Berlinerblaus, des Englischroths, der Nordhäuser Schwefelsäure, zur Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak. Ferner wird er zur Scheidung des Goldes, aus der Verbindung mit Chlor, zur Prüfung des Chlorkalks und Braunsteins, zur Darstellung von essig- und holzessigsaurem Eisenoxydul, und auch in der Heilkunde benutzt. In ausgedehntem Maße bedient man sich dieses Salzes in der Färberei zum Schwarzfärben mit Galläpfeln, zum Blaufärben mit Blutlaugensalz, zur Bereitung der Tinte (siehe organische Chemie); zu diesem Zweck muß der Vitriol sich bereits oxydirt haben. Zur Anstellung der Vitriolküpe, um den Indigo zu desoxydiren und in der alkalischen Flüssigkeit löslich zu machen, zur Darstellung von Fayenceblau in der Kattundruckerei mittelst Eintauchen in eine Kalkküpe ist der frischeste Vitriol, welcher so wenig wie möglich Oxyd enthält, das brauchbarste Mittel. Ferner dient er zum Reinigen des Leuchtgases, so wie auch, um die nachtheilige Einwirkung von Kloaken zu verhindern, endlich zur Erhaltung des Holzes 2c., indem man dasselbe mit einer Auflösung von Eisenvitriol tränkt.

Kohlensaures Eisenoxydul (FeO, CO_2; in 100 Thl. 62 Eisenoxydul, 38 Kohlensäure) findet sich in der Natur als Spatheisenstein oder Eisenspath, nierenförmig als Sphärosiderit, Eisenerze, welche bereits früher besprochen worden sind. Außerdem kommt das kohlensaure Eisenoxydul, in kohlensäurehaltigen Wassern gelöst, häufig in Mineralquellen vor und bildet die Stahlwässer, wie sie sich z. B. in Pyrmont, Karlsbad, Teplitz und Ems u. s. w. finden. Künstlich läßt sich das kohlensaure Eisenoxydul

nur sehr schwierig darstellen, da das Oxydul leicht in Oxyd übergeht, wie es der Fall ist, wenn man die Verbindung mittelst schwefelsauren Eisenoxyduls und kohlensauren Natrons darstellt. Es bildet sich nämlich, wenn man die Lösung beider Salze zusammengießt, schwefelsaures Natron, welches in Lösung bleibt und ein flockiger Niederschlag von kohlensaurem Eisenoxydul, welcher beim Abschluß der Luft weiß erhalten wird, aber sehr bald in ein Oxydsalz übergeht. Man hat zur Darstellung dieser, in der Heilkunde benutzten Verbindung empfohlen, 1 Pfd. und 2 Loth krystallisirtes kohlensaures Natron in 4 Pfd. Wasser aufzulösen und die durchgeseihete Lösung zum Sieden zu bringen. Zu dieser siedenden Lösung setzt man nach und nach 20 Loth reinen Eisenvitriol, indem man nach dem Eintragen jeder Portion das Aufbrausen vorübergehen läßt. Es entsteht ein weißer oder grünlicher Niederschlag, der sich leicht ablagert. Man bringt denselben auf ein leinenes Seihtuch oder in einen leinenen Sack, süßt mit kochendem Wasser rasch aus, so daß er stets vom Wasser bedeckt bleibt, läßt ihn abtropfen, drückt ihn zuerst mit der Hand aus und preßt ihn dann, bis er einen festen Kuchen darstellt, der dann an der Luft getrocknet wird. Als ein gutes Mittel, die Oxydation oder Veränderung des kohlensauren Eisenoxyduls zu verhindern, kann weißer Honig oder Zucker angewendet werden. Es wird daher empfohlen, den oben erwähnten Niederschlag, nach dem Auspressen, mit 2 Quentchen Zucker oder Gummipulver durchzukneten oder zu benetzen, ehe derselbe zum Trocknen hingestellt wird. — Das zuckerhaltige Präparat ist schon sehr beständig von graugrüner oder schwärzlicher Farbe und braust mit Säuren stark auf.

Phosphorsaures Eisenoxydul. Verbindungen der Phosphorsäure mit dem Eisenoxydul finden sich in verschiedenen Verhältnissen in der Natur. Wird eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit einer Auflösung von gewöhnlich phosphorsaurem Natron vermischt, so entsteht ein weißer Niederschlag, der nach der Formel $3\,FeO,\ PO_5$ zusammengesetzt ist. An der Luft nimmt der Niederschlag sehr schnell eine blaue Farbe an und geht in phosphorsaures Eisenoxyduloxyd über. Letztere Verbindung findet sich in dem Mineral Vivianit.

Salpetersaures Eisenoxydul, $FeO,\ NO_5$, wird erhalten, indem man Schwefeleisen in verdünnter kalter Salpetersäure auflöst, wobei Schwefelwasserstoffgas entweicht. Man erhält dadurch eine blau-grüne Auflösung, welche unter der Luftpumpe verdunstet, ebenso gefärbte Krystalle liefert, die sich in Wasser leicht lösen. Die grüne Flüssigkeit oxydirt sich leicht an der Luft und wird, wenn sie nicht völlig neutral ist oder vielmehr freie Salpetersäure enthält, bis zum Sieden erhitzt, unter Entwickelung von Stickoxydgas zersetzt. — Das salpetersaure Eisenoxydul besteht aus 40,02 Eisenoxydul

und 59,98 Salpetersäure; es läßt sich auch durch Zersetzung des Eisenvitriols mittelst salpetersauren Baryts erhalten. Die obige Lösung ist zu ächtem Tafelblau empfohlen worden.

Die Eisenoxydsalze oder Verbindungen des Eisenoxydes mit Säuren sind in wasserhaltigem Zustande von gelber oder gelbrother Farbe. Die wichtigsten sind schwefelsaures Eisenoxyd, phosphorsaures Eisenoxyd und salpetersaures Eisenoxyd.

Schwefelsaures Eisenoxyd, in wasserfreiem Zustande: $Fe_2 O_3$, $3 SO_3$; in 100 Thl. 39,99 Eisenoxyd und 60,01 Schwefelsäure, findet sich in der Natur in verschiedenen Mineralien und wird durch Auflösen von Eisenoxyd, z. B. Blutstein oder Englischroth in starker Schwefelsäure, in gußeisernen Kesseln, unter Mitwirkung mäßiger Wärme erhalten; auf 1 Thl. rothes Oxyd nimmt man 1,5 Thl. Säure. Es läßt sich aber auch dadurch darstellen, daß man einer siedend-heißen Auflösung von Eisenvitriol, welcher 18—20%, vom Gewicht des Vitriols, starke Schwefelsäure hinzugesetzt worden sind (auf 10 Thl. Eisenvitriol, 4 Thl. englische Schwefelsäure) nach und nach Schwefelsäure hinzusetzt, wodurch das Oxydul in Oxyd übergeführt wird. Durch Verdampfen der Lösung erhält man eine syrupähnliche Flüssigkeit, welche zu einer gelblich-weißen Salzmasse eintrocknet und der obigen Formel entspricht. Das schwefelsaure Eisenoxyd ist überhaupt in wasserfreiem Zustande weiß, von einem herben zusammenziehenden Geschmack, löst sich in Wasser sehr langsam zu einer gelblich-rothen Flüssigkeit auf. Der Rothglühhitze ausgesetzt, entbindet sich Schwefelsäure und Eisenoxyd bleibt zurück.

In Chili befindet sich ein beträchtliches Lager von schwefelsaurem Eisenoxyd, welches der Zusammensetzung Fe_2O_3, $3 SO_3 + 9 HO$ entspricht.

Das schwefelsaure Eisenoxyd ist auf dieselben Verunreinigungen zu prüfen, auf die man beim Eisenvitriol Rücksicht zu nehmen hat. Ob es Salpetersäure enthält, erfährt man durch einen Tropfen schwefelsaurer Indigolösung, die damit erwärmt, sich dann entfärben muß. Rothes Blutlaugensalz darf in der Lösung derselben keinen blauen Niederschlag hervorbringen. (Eisenoxydulsalz).

Die Anwendung des schwefelsauren Eisenoxyds bezieht sich auf die Darstellung von Eisenoxyd, Eisenoxydhydrat, auf die Gewinnung von Berlinerblau, auf die Erzeugung von essig- und holzessigsaurem Eisenoxyd, auf Tintebereitung, auf Färberei und Druckerei. Außer dem oben erwähnten schwefelsauren Eisenoxyd, giebt es noch andere Verbindungen der Schwefelsäure mit dem Eisenoxyd, z. B. das Zweidrittel-schwefelsaure Eisenoxyd (Fe_2O_3, $2 SO_3$; in 100 Thl. 49,98 Eisenoxyd, 50,02 Schwefelsäure) kommt mit zweidrittel-schwefelsaurem Eisenoxydul und Wasser verbunden in

den Kupfergruben zu Fahlun vor und wird, sowohl durch freiwillige Oxydation einer Auflösung von Eisenvitriol, durch den Sauerstoff der Luft erhalten, als auch gewonnen, wenn man die wässerige Auflösung des neutralen schwefelsauren Eisenoxyds mit Eisenoxydhydrat längere Zeit der Wärme aussetzt.

Ein drittel-schwefelsaures Eisenoxyd (Fe_2O_3, SO_3 + 3 HO; in 100 Thl. 54,43 Eisenoxyd, 27,22 Schwefelsäure, 18,35 Wasser) wird in Form eines rothgelben Niederschlags erhalten, wenn man ein basisches Doppelsalz von Kali, Eisenoxyd und Schwefelsäure erhitzt.

Einsechstel-schwefelsaures Eisenoxyd (Fe_2O_3, SO_3 + 3HO; in 100 Thl. 70,48 Eisenoxyd, 17,63 Schwefelsäure, 11,89 Wasser) ist der rostfarbene Niederschlag, welcher sich aus Eisenvitriollösungen abscheidet, wenn dieselben längere Zeit der Luft ausgesetzt werden.

Eisenalaun oder schwefelsaures Eisenoxyd-Kali (KO, SO_3 + Fe_2O_3, 3 SO_3 + 24 HO) ist ein, wie der Kalialaun, in farblosen Oktoëdern krystallisirendes Doppelsalz, welches erhalten wird, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd mit schwefelsaurem Kali versetzt und dieselbe durch Abdampfen zum Krystallisiren bringt. Auch läßt es sich erhalten, wenn man 10 Thl. gepulverten Eisenvitriol mit 4 Thl. Salpeter mengt, allmählig 5 Thl. Schwefelsäure hinzusetzt und bis zum Aufhören der Entweichung salpetriger Dämpfe erwärmt, den Rückstand in dem 4fachen Gewicht Wasser bei 80 C. auflöst und die Lösung längere Zeit bei 0° stehen läßt. Das Salz zeigt nur eine geringe Beständigkeit und wird, über 80° C. erhitzt, in ein basisches Doppelsalz, neutrales schwefelsaures Eisenoxyd und freie Schwefelsäure zersetzt (2 KO SO_3 + Fe_2 O_3, 3 SO_3) liefern 2 (KO SO_3) + Fe_2 O_3, 2 SO_3 und Fe_2 O_3, 3 SO_3 und SO_3.

Das Salz schmeckt, wie dergewöhnliche Alaun, herbe, zusammenziehend, löst sich leicht in Wasser auf und ist die schlimmste Verunreinigung des gewöhnlichen Alauns. — Man hat es in neuerer Zeit wohl in der Färberei benutzt. Hinsichtlich seiner Reinheit ist es ebenso zu prüfen wie der Eisenvitriol und das schwefelsaure Eisenoxyd.

Phosphorsaures Eisenoxyd. Aus einer neutralen Auflösung von Eisenchlorid oder einem Eisenoxydsalz wird durch phosphorsaures Natron, weißes phosphorsaures Eisenoxyd von der Formel Fe_2 O_3, PO_5 mit 4 M.-G. Wasser erhalten, welches sich in stärkeren Säuren leicht löst. Durch Glühen verliert es Wasser und wird braun. Das Blaueisenerz, ebenfalls eine Verbindung der Phosphorsäure mit Eisenoxyd, ist früher erwähnt worden.

Salpetersaures Eisenoxyd (Fe_2 O_3, 3 NO_5; in 100 Thl. 33,14 Eisenoxyd und 66,86 Salpetersäure) wird erhalten, indem man Eisen in Salpetersäure auflöst und zwar am besten, wenn man kleine

Portionen Eisen nach und nach in eine Säure von 1,22 spec. Gew. einträgt. Die Auflösung ist braunroth und hinterläßt bei sehr gelindem Verdunsten eine in Weingeist und Wasser lösliche Masse, welche leicht feucht wird. Durch größere Wärme entweicht 1 Thl. der Säure und es entsteht ein basisches Salz von gallertartiger Beschaffenheit, welches getrocknet, bei einer noch größeren Erhitzung reines Eisenoxyd hinterläßt.

Prüfung der Reinheit.

Dieses Salz kommt in Lösungen in den Handel, deren Stärke durch die Senkwage zu prüfen ist. Man hat es ferner auf Schwefelsäure mittelst Chlorbarium zu untersuchen, weil zuweilen Eisenvitriol, der mit Salpetersäure behandelt worden, anstatt des reinen Salzes, in den Handel kommt. Ob ein Ueberschuß von Salpetersäure vorhanden ist, prüft man durch Verdünnen mit Wasser und Kochen, wodurch, wenn nicht viele Salpetersäure im Ueberschuß vorhanden war, ein basisches Salz als bräunliches Pulver niederfällt. Etwas überschüssige Salpetersäure soll vorhanden sein; ob dieses nicht in einem zu großen Maße stattfinde, erkennt man durch Zusatz trockner Eisenfeile und Stehenlassen in mäßiger Wärme, während einiger Stunden, wobei sich rothe Dämpfe von salpetriger Säure nicht entwickeln dürfen.

Anwendung.

Man benutzt das salpetersaure Eisenoxyd zur Darstellung des Oxydes zum Zweck der Glas- und Porzellanmalerei, in der Kattundruckerei zu schwarzen Farben für den Handdruck, in der Seidenfärberei, für welchen Zweck sehr basische Lösungen, welche reich an Eisenoxyd sind, vorgezogen werden.

Nickel.

Das Nickel kommt in der Natur weniger vor, und ist ein gewöhnlicher Begleiter des Kobalts. Gediegen findet es sich in dem Meteoreisen (siehe dieses), ist aber meistens mit anderen Metallen, Schwefel und Arsenik verbunden. Die wichtigsten Erze, in denen es vorkommt, sind: Kupfernickel, Arseniknickel, Nickelantimonglanz, Haarkies, Nickelglanz, Nickelblüthe.

Kupfernickel (rothes Arseniknickel) (Ni_2 As) findet sich meistens derb kugelig, traubig, metallglänzend, kupferroth, ins Graue oder Weiße übergehend, zuweilen grünlich anlaufend, mit einem spec. Gew. von 7,65, in Gängen des Urgebirges; bei Riechelsdorf in Kurhessen, Andreasberg, bei Olpe in Westphalen, Saalfeld in Thüringen, Schlesien, Freiberg in Sachsen, Böhmen, Ungarn, Frankreich u. s. w. Die wesentlichsten Be-

standtheile sind Nickel und Arsenik. Nickel ist durchschnittlich zu 44% darin enthalten und mit 56% Arsen verbunden, jedoch ist nicht selten ein größerer oder geringerer Antheil des Arsens durch Antimon vertreten; auch ist oft etwas Schwefel vorhanden.*)

Nickelantimonglanzerz (Nickelspießglanzerz) (NiS_2, Ni Sb) von blei- bis stahlgrauer Farbe, mitunter bunt angelaufen, derb und eingesprengt, am Westerwald, Harzgerode, Lobenstein, meistens in Begleitung von Kupfer- und Kobalterzen. Chemische Zusammensetzung: 26,8 Nickel, 58,6 Antimon, 14,6 Schwefel, mitunter auch etwas Arsen. Es kann dieses Erz, ebenso wie der Kupfernickel, zur Gewinnung von Nickel benutzt werden.

Nickelglanz (oder Nickelarsenikglanz) (NiS_2, Ni As) findet sich in Würfeln und in derben Massen bleigrau bis zinnweiß, meist schwärzlich oder bunt angelaufen von 6,09—6,10 spec. Gew. Chemische Zusammensetzung: 35,5 Nickel, 45,2 Arsen und 19,3 Schwefel, mitunter etwas Eisen und auch Kobalt. Kommt vor in Schweden, in Steiermark, Lobenstein, Harzgerode am Harz, Müsen im Siegen'schen. Kann ebenfalls zur Gewinnung von Nickel benutzt werden. Mit diesem Erz in Begleitung findet sich bei Müsen der *gelbe* bis tombakbraun glänzende Plakodin (Ni_2 As) durchschnittlich *in 100* Thl. 57 Nickel und 39 Arsen nebst etwas Kupfer und Kobalt.

Weißnickelkies (Arseniknickel) derb metallglänzend, durchschnittlich aus 28,2 Nickel und 71,8 Arsen, bestehend (Ni As), von 7,13 spec. Gew. bei Schneeberg, Riechelsdorf.

Haarkies findet sich in haarförmigen und nadelförmigen Krystallen, von messinggelber bis speisgelber Farbe, bisweilen grau oder bunt angelaufen, bei Georgenstadt, Joachimsthal, Riechelsdorf, in Ungarn u. s. w.; spec. Gewicht entspricht 5,2 — 5,6 chemische Zusammensetzung: 64,8 Nickel, 35,2 Schwefel (NiS).

Nickelblüthe kommt meist kugelig und derb, seltener in kleinen nadel- und haarförmigen Krystallen, eingesprengt und angeflogen, von apfelgrüner ins Weiße und Gelbliche übergehender Farbe, in Begleitung des Arseniknickels vor und besteht durchschnittlich aus 37,6 Nickeloxydul, 38,4 Arsensäure mit 24% Wasser (3 NiO, AsO_5 + 8 HO).

Nickelwismuthglanz findet sich von lichtstahlgrauer ins Silberweiße übergehender Farbe in kleinern Körnern zu Grünau in der Grafschaft

---

*) Anmerkung. Der Name Kupfernickel rührt daher, weil die sächsischen Bergleute durch die Kupferfarbe dazu verleitet wurden, dieses Erz auf Kupfer zu verarbeiten, da aber dieses nicht gelang, so gaben sie demselben den Namen „Kupfernickel", und hiernach ist denn auch das darin enthaltene eigenthümliche Metall, welches im Jahre 1751 von Cronstädt nachgewiesen wurde, benannt worden.

Sayn-Altenkirchen in Westphalen. Zusammensetzung: 22—23% Nickel, 10,5 Wismuth, 32—33 Schwefel, 11,5 Kobalt, 11,5 Kupfer, 6 Eisen und 4—7 Blei. Nach andern Untersuchungen 40,65 Nickel, 38,46 Schwefel, 14,11 Wismuth rc.

Das aus den Nickelerzen gewonnene Nickelmetall ist in reinem Zustande fast silberweiß, stark metallglänzend, in kaltem, wie in glühendem Zustande so geschmeidig, daß man daraus $^1/_{100}$ Zoll dicke Blätter schlagen kann. An der Luft verändert es sich nicht und ist fast so strengflüssig, als das Mangan. Es wird sowohl vom Magnet angezogen, als es auch ebenso stark magnetisch werden kann. Sein spec. Gew. entspricht 8,66. In verdünnten Säuren löst es sich leicht unter Wasserstoffentwicklung, von Salpetersäure wird es mit Heftigkeit oxydirt. Zur Darstellung des Nickels benutzt man vorzugsweise Kupfernickel und Kobaltspeise, welche letztere bei der Bereitung der Smalte sich unter dem schmelzenden Glase aus den Kobalterzen, als eine metallische, geschmolzene Masse sammelt, welche im Wesentlichen aus Arseniknickel besteht. Eine Speise aus dem sächsischen Erzgebirge zeigte z. B. folgende Zusammensetzung: 43,2 Nickel, 35,3 Arsen, 13,1 Wismuth, 3,3 Kobalt, 1,5 Kupfer, 0,9 Eisen, 2,1 Schwefel. Eine andere von der Nickelhütte bei Dillenburg im Nassauischen: 55,6 Nickel, 31,9 Arsen, 2,9 Kupfer, 0,6 Eisen, 7,9 Schwefel. Eine andere Speise zeigte folgende Zusammensetzung: 52,70 Nickel, 44,10 Arsen, 1,65 Schwefel, 1,60 (Kupfer, Kobalt, Eisen, Antimon). Für die Gewinnung selbst sind verschiedene Wege vorgeschlagen worden und die Methoden gründen sich im Wesentlichen darauf, daß man das Arsen der Speise oder des Kupfernickels entweder durch Zusammenschmelzen derselben mit Schwefel und kohlensaurem Kali in Schwefelarsenik-Schwefelkalium verwandelt, welches sich in Wasser löst, während arsenikfreies Schwefelnickel zurückbleibt, oder daß man die Speise nur mit kohlensaurem Kali zusammenschmelzt; es bildet sich dann arsenigsaures Kali, während Nickeloxydul zurückbleibt. Man nimmt z. B. 2 Thl. Salpeter und 1 Thl. kohlensaures Kali oder auch 2 Thl. desselben und mengt diese Substanzen mit Speise oder Kupfernickel, trägt das Gemenge in einen rothglühenden Tiegel und erhitzt bis zum glühenden Schmelzen. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgezogen, wodurch das arsensaure Kali entfernt wird, während arsenfreies Nickeloxydul zurückbleibt. Nach dieser Methode läßt sich auch im Großen das Nickel aus Erzen oder Speisen scheiden, wenn man diese im Flammenofen unter öfterem Zusatz von Kohle röstet, dann mit Zusatz von Soda oder Chilisalpeter einschmelzt und und die gemahlene Masse mit kochendem Wasser auslaugt; es bleibt dann unreines Nickeloxydul zurück.

Ein Rösten der Nickelerze oder der Speise in Flammenöfen ist vor allen Dingen nöthig, um den Schwefel vollständig und das Arsen größten-

theils zu entfernen. Es soll gelingen, das Arsen als arsenige Säure vollständig auszutreiben, wenn man nach vollendeter Röstung Holzspäne auf das Product streut, dieses der Wirkung der wasserstoffreichen Flamme einige Zeit aussetzt, wonach der Rückstand bei Anwendung reinerer Erze oder Speise nahezu aus reinem Nickeloxydul besteht.

Die Erze werden, nachdem sie nöthigenfalls gepocht und geschlämmt, in einer passenden Zerkleinerung in Flammenöfen gut abgeröstet. Die Verunreinigungen, welche dieselben begleiten, sind hauptsächlich Kupfer, Eisen, Antimon und Kobalt. Sind diese nur in geringer Menge vorhanden, so röstet man die Erze sehr vorsichtig ab, um Schwefel und Arsen möglichst zu entfernen; es bleibt dann ein Gemenge von vielem Nickeloxydul mit wenig Arseniknickel und arsensaurem Nickeloxydul zurück, auf welches man Holzspäne wirft, deren Flamme die weitere Austreibung des Arsens begünstigt. Das schließlich erhaltene Product wird nun in unten weiter zu erwähnender Weise zu metallischem Nickel reducirt. In den meisten Fällen sind die Materialien für dieses Verfahren zu unrein. Man muß dann das abgeröstete Erz mit Schwefelsäure zu einem Brei anrühren und diesen vorsichtig glühen, wodurch die fremden Metallsalze basisch und deshalb in Wasser unlöslich werden. Arsen und Eisen werden ausgefällt und das vorhandene Kobalt wird mittelst Chlorkalk, das Nickel als Oxydul mit Kalkmilch abgeschieden. Da aber dieses auch nicht rein ist, so reducirt man es, indem man mit Mehlkleister daraus einen festen Brei bildet, welcher in kleinere Würfel geformt, nach dem Austrocknen von Kohlenpulver umhüllt in Graphittiegeln längere Zeit bis zum Weißglühen erhitzt wird. Die Kohle und das geglühte Mehl bewirken die Reduction des Oxyduls und das Nickel wird in Gestalt einer porösen grauen Masse erhalten, welche als Nickelschwamm in den Handel kommt. Auch kann man die aus dem mit Schwefelsäure angerührten und geglühten Brei erhaltene Lösung mit kohlensaurem Natron versetzen und neutralisiren, wodurch die fremden Metalloxyde möglichst abgeschieden werden. Die Lauge wird dann völlig durch kohlensaures Natron zerlegt, der Niederschlag mit Wasser abgewaschen und getrocknet. Das dadurch erhaltene kohlensaure Nickeloxydul wird mit, durch Salzsäure, angesäuertem Wasser eine Zeitlang der Wärme ausgesetzt, dann noch feucht mit Mehlbrei angeknetet und, wie oben angegeben, behandelt. Eine andere Methode ist die, daß man Speise oder Nickelerz mit Kreide und Flußspath im Flammenofen bei Weißglühhitze durchschmelzt, die hierbei gebildete Schlacke abzieht und die flüssige Metallverbindung sogleich durch Aufgießen von Wasser abschreckt, dann fein gemahlen und unter beständigem Umrühren in einem Ofen bis zum Rothglühen erhitzt, wobei jedoch eine Schmelzung vermieden werden muß. Diese Röstung wird so lange (etwa 12 Stunden) fortgesetzt, als noch arsenige Säure entweicht; der

Rückstand wird alsdann in starker Salzsäure gelöst, wobei nur wenig ungelöst bleibt; die Lösung wird mit Wasser verdünnt, um alles Eisen zu oxydiren; durch Zusatz von etwas Kalkmilch schlägt man arsensaures Eisenoxyd nieder und sättigt das Filtrat vollständig mit Schwefelwasserstoff; dabei scheidet sich noch etwas Arsen, Kupfer u. s. w. aus. Wird das von den Schwefelmetallen abgeschiedene Filtrat nun erhitzt und dann mit etwas Chlorkalk versetzt, so schlägt sich zuerst Kobaltoxydul nieder und die Lösung enthält Nickel, welches als Oxydulhydrat fällbar ist. Dieses wird stark getrocknet und liefert, mit Kohle gemengt in Tiegeln geglüht, nicht ganz reines Nickelmetall, welches die gewöhnlichen Verunreinigungen, wie Arsen, Kobalt, auch Kupfer rc. enthält.

Diese Methode wird auch für die reichen Silber-Nickel- und Kobalterze zu Joachimsthal angewendet. Die von Silber durch Kochsalz rc. befreite Lösung, welche außer Nickel und Kobalt noch Arsensäure enthält, wird zur Bildung von basisch-arsensaurem Eisenoxyd mit Eisenchlorid versetzt; Nickel und Kobalt werden dann, wie angegeben, getrennt. Das Glühen des Nickeloxydulhydrats geschieht mit 5% gewöhnlichem Roggenmehl und Rübenmelasse, indem man die in Würfeln geschnittene Masse trocknet, in Kohlenpulver verpackt, einer heftigen Weißglühhitze aussetzt. Die poröse Masse schweißt zusammen und behält, wenn das Nickel rein war, die Würfelform bei. Endlich mag noch ein Verfahren erwähnt werden, welches darin besteht, daß man abgeröstetes Kupfernickel und Kobaltspeise, mit 3 Thl. Schwefel und Potasche gemengt, bei gelinder Hitze schmelzt, und das Product in Wasser auflöst, wodurch ein metallglänzendes Pulver zurückbleibt, welches arsenikfreies Schwefelnickel ist; denn das Arsen verbindet sich mit Schwefel und wird dann mit erzeugtem Schwefelkalium vom Wasser aufgelöst. Sollte noch etwas Arsen mit Nickel verbunden sein, wie es bei zu großer Hitze wohl der Fall sein könnte, so muß die Masse fein gepulvert und die Operation wiederholt werden. Das Schwefelnickel wird abgewaschen, in starker Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure aufgelöst, durch kohlensaures Natron niedergeschlagen und das kohlensaure Salz reducirt.

Das käufliche Nickelmetall ist selten rein, jedoch dennoch für die meisten technischen Zwecke brauchbar, wenn es nicht zu arsenhaltig ist; denn Arsen, so wie auch Kohlenstoff, macht das Metall spröde, wiewohl etwas schmelzbarer. Folgende Analysen mögen die Zusammensetzung von verschiedenen Nickelsorten liefern.

	Nro. I.	Nro. II.	Nro. III.	Nro. IV.	Nro. V.
Nickel	68,21	97,29	86,40	89,35	73,3
Kupfer	0,17	0,32	Spur	7,96	Spur
Eisen	21,21	0,89	0,22	2,69	1,6
Kobalt	0,25	1,25	12,00	—	22,1
Arsen	7,97	—	—	—	—
Kieselerde	1,291	—	1,40	—	0,5 und 2,5 Thonerde
Schwefel	—	—	0,10	—	—

Nro. I. Würfelnickel von Thalhoff, welches die Wiener Neusilberfabriken verarbeiten. Nro. II. Nickel von Kassel. Nro. III. Nickel von Joachimsthal. Nro. IV. Nickel von Dillenburg. Nro. V. Englisches Nickel.

Um ganz reines Nickel zu erhalten, giebt es ebenfalls verschiedene Methoden. Man setzt z. B. dem Nickeloxydul etwas weniger Kohle hinzu als zu seiner Reduction nöthig ist und schmelzt das Gemenge dann unter einer Decke von metallfreiem Glase. Es wird in diesem Falle hauptsächlich das Nickel reducirt, während Kobaltoxydul und Eisenoxyd vorzugsweise in die Schlacke gehen.

Ferner läßt sich käufliches Nickelmetall reinigen, wenn man dasselbe in einer, zur vollständigen Lösung nicht hinreichenden Menge von starker Salzsäure, unter Zusatz von wenig Salpetersäure löst; es bleibt dann eisenhaltiges Nickel (eisenoxydulhaltiges Nickeloxydul) zurück; aus der verdünnten Lösung wird Kupfer nebst Arsen durch Schwefelwasserstoff gefällt, filtrirt, gekocht, zuletzt unter Zusatz von Salpetersäure essigsaures Kali hinzugesetzt, gekocht, um das Eisenoxyd zu fällen und durch die abfiltrirte Flüssigkeit, Schwefelwasserstoff geleitet, welcher das meiste Nickel mit einer Spur Kobalt niederschlägt, während das vorhandene Mangan neben etwas Nickel und Kobalt in Lösung bleibt. Um letzteres noch zu gewinnen, kann man mit Schwefelammonium fällen und den Niederschlag mit starkem Essig der Wärme aussetzen, wodurch das Schwefelmangan ausgezogen wird. Hat man eine Auflösung der Nickelerze oder der Speise, welche von Arsen und den andern durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen befreit ist, und in welcher man das Eisenoxydul in Eisenoxyd umgewandelt hat, so versetzt man die Lösung in der Siedhitze vorsichtig mit Natronlauge, so daß jene noch sehr schwach sauer bleibt, wodurch das Eisenoxyd vollständig gefällt wird. Nach dem Abfiltriren desselben setzt man zu der viel Nickeloxydul und wenig Kobaltoxydul enthaltenden Lösung soviel Kalilauge, daß ein kleiner Antheil des Nickeloxyduls noch in Auflösung bleibt, daß die Lösung also noch schwach grünlich gefärbt und nicht alkalisch ist. Wird hierauf längere Zeit gekocht,

so wird der Niederschlag von Nickeloxydulhydrat frei von Kobaltoxydul sein, wiewohl etwas Nickeloxydul neben Kobaltoxydul in Auflösung bleibt. — Das Eisenoxyd läßt sich auch durch kohlensauren Baryt ꝛc. entfernen. (Ueber andere Trennungsmethoden des Nickels von Kobalt siehe bei letzterem).

Ganz reines Nickel erhält man durch Reduction von reinem Nickeloxydul oder Nickelchlorür mit Wasserstoffgas, indem man es dann unter einer Decke von bleifreiem Glas schmelzt, oder durch Schmelzung von kleesaurem Nickeloxydul unter einer Decke von metallfreiem Glaspulver. Ein fast ganz reines Nickel soll auch erhalten werden, wenn käufliches in Salpetersäure gelöst wird und man die Lösung (zur Abscheidung des Eisenoxyds) mit einem Ueberschuß von Nickel abdampft. Der Rückstand wird mit Wasser behandelt, in die verdünnte Lösung ein großer Ueberschuß von Schwefelwasserstoff geleitet, die Flüssigkeit abfiltrirt, ohne den Rückstand auf dem Filtrum auszuwaschen. Das Filtrat wird eingekocht, die concentrirte Flüssigkeit nach der Beseitigung des abgeschiedenen Schwefels mit einer heiß bereiteten Lösung von Kleesäure versetzt. Es schlägt sich nun kleesaures Nickeloxydul nieder, welches bei Abschluß der Luft geglüht und dann in einem Kalktiegel erhitzt, einen Klumpen von metallischem Nickel liefert. Auch kann, nachdem man eine Lösung von käuflichem Nickel in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure durch Schwefelwasserstoff gereinigt hat, die abfiltrirte Lösung von Nickel und Kobalt mit einer siedend-heiß gesättigten Lösung von zweifach-kleesaurem Kali gefällt werden. Der ausgewaschene Niederschlag wird dann in Ammoniak gelöst. Verdunstet man diese Lösung bis zum Entweichen alles freien Ammoniaks, so wird sich das Nickel als grünes kleesaures Nickeloxydul-Ammoniak abscheiden, während Kobalt mit rother Farbe gelöst bleibt. Das Nickelsalz liefert ausgewaschen und in einem verklebten Tiegel geglüht, metallisches Nickel. Zur Abscheidung etwaigen Eisengehalts kann man die von Schwefelwasserstoffgas abfiltrirte Lösung, nachdem sie wieder höher oxydirt worden ist, mit Salmiak und Ammoniak im Ueberschuß versetzen, wodurch Eisenoxyd gefällt wird, Nickel und Kobalt aber im Wesentlichen aufgelöst bleiben, oder man neutralisirt sie mit kohlensaurem Natron, vermischt sie mit essigsaurem Natron und kocht, wodurch das Eisenoxyd gefällt wird.

Prüfung der Reinheit des Nickels.

Das käufliche Nickel ist, wie aus der angeführten Zusammensetzung hervorgeht, meistens mit Kupfer, Kobalt und Arsen verunreinigt. Löst man nun das Nickel in Salpetersäure auf und leitet in die verdünnte Lösung Schwefelwasserstoff, so werden Kupfer und Arsen gefällt werden. Behandelt man den Schwefelwasserstoff-Niederschlag mit Schwefelammonium, so wird Schwefelarsen aufgelöst und kann dann durch Säuren gefällt werden. Das

dann erhaltene Schwefelarsen ist nach verschiedenen Methoden zu prüfen (siehe hierüber Arsen). Schwefelkupfer, welches sich nicht in Schwefelammonium löst, wird mit Salpetersäure behandelt, und es giebt sich dann der Kupfergehalt durch eine bläulichgrüne Lösung zu erkennen. Noch besser aber dadurch, daß man zu der Lösung Ammoniak setzt, welches lasurblau färbt, oder gelbes Blutlaugensalz hinzufügt, welches einen rothbraunen Niederschlag hervorruft. Eisen läßt sich in der vom Schwefelwasserstoff abfiltrirten Lösung durch gelbes Blutlaugensalz nachweisen, so wie auch durch Aetzammoniak. Um aber Kobalt nachzuweisen, muß das Eisen erst entfernt werden, wenn nicht die Menge des Kobalts dem Eisen gegenüber sehr überwiegend ist. Die Abscheidung des Eisens kann man aber auch leicht durch Zusatz von Salmiak und Fällung mit Ammoniak im Ueberschuß entfernen. Es wird die über dem Niederschlage von Eisenoxydhydrat bläulich gefärbte Lösung Kobalt andeuten. Jedoch kommt es hauptsächlich auf die Mengen der Verunreinigungen an, wozu eine genaue quantitative Analyse erforderlich ist.

Anwendung.

Das Nickel wird vorzugsweise zur Darstellung des Argentans oder Neusilbers benutzt, welches bekanntlich aus Kupfer, Nickel und Zink zusammengesetzt ist, und durch Zusammenschmelzen von 100 Thl. Kupfer, 60 Thl. Zink und 40 Thl. Nickel erhalten wird. (Das Uebrige über diese Legirung sehe man beim „Kupfer"). Es wird hierzu in den meisten Fabriken als Würfelnickel angewendet. Wird reines Eisen mit 10% Nickel zusammengeschmolzen, so erhält man eine Legirung, welche weniger schmiedbar ist als Eisen, einen Stich ins Gelbliche hat und auch weniger rostet als Eisen. Das Nickel wird für technische Zwecke, namentlich in Berlin, Schneeberg, Wien, Thüringen, Kassel, am Harz und verschiedenen anderen Orten dargestellt. — Es dient auch zur Bereitung von Meteorstahl.

Verbindungen des Nickels.

Das Nickel verbindet sich mit dem Sauerstoff in zwei verschiedenen Verhältnissen, nämlich zu Nickeloxydul NiO und zu Nickeloxyd Ni_2O_3.

Das Nickeloxydul (NiO; in 100 Thl. 78,7 Nickel und 21,3 Sauerstoff) erscheint in wasserfreiem Zustande als ein grauschwarzes Pulver, das bei sehr hoher Temperatur schmilzt, vom Magnet nicht angezogen und durch Kohle und Wasserstoff reducirt wird. Mitunter kommt es auch in grauschwarzen Würfeln von 5,7 spec. Gew. vor. Mit Wasser bildet es ein apfelgrünes Hydrat (NiO, HO) mit 19% Wasser, welches in Ammoniak mit blauer Färbung löslich ist. Es löst sich leicht in Säuren und liefert mit den=

selben Salze, welche in wasserhaltigem Zustande grün, in wasserfreiem gelb sind.

Man erhält diese Verbindung, wenn man salpetersaures Nickeloxydul oder kohlensaures Nickeloxydul oder Nickeloxydulhydrat glüht, oder auch, wenn man Nickelmetall mit Salpeter zusammenschmelzt und die geschmolzene Masse mit Wasser auszieht. Es entsteht übrigens unter allen Umständen, welche das Eisenoxydul veranlassen. Das Hydrat wird erhalten, wenn man die Lösung eines Nickeloxydulsalzes mit Aetzkali fällt und die Flüssigkeit einige Zeit sieden läßt. Das zu Anfange entstandene basische Salz wird dadurch in reines Oxydulhydrat von apfelgrüner Farbe verwandelt. Unter den Verbindungen des Nickeloxyduls mit Säuren sind das schwefelsaure, salpetersaure und kohlensaure Nickeloxydul zu erwähnen.

Schwefelsaures Nickeloxydul (NiO, SO_3; in 100 Thl. 48,4 Nickeloxydul und 51,6 Schwefelsäure) in krystallisirtem Zustande ($NiO, SO_3 + 7\,HO$; in 100 Th. 26,72 Nickeloxydul, 28,48 Schwefelsäure u. 44,80 Wasser) wird durch Auflösen des Nickeloxyduls oder des Metalls in verdünnter Schwefelsäure erhalten. Die dunkelgrüne Flüssigkeit liefert Krystalle von smaragdgrüner Farbe, deren Gestalt der des Bittersalzes entspricht. Sie lösen sich in drei Theilen kalten Wassers, aber nicht in Alkohol auf und geben in höherer Temperatur Wasser aus. Je nach der Temperatur erhält man bei der Darstellung Krystalle mit entweder sechs oder sieben Mischungsgewichten Wasser. Das Salz liefert mit schwefelsauren Alkalien Doppelsalze, z. B. das schwefelsaure Nickeloxydul-Ammoniak ($NiO, SO_3 + NH_4O, SO_3 + 6\,HO$), welches durch Auflösen von gleichen M.-G. schwefelsauren Ammoniaks und schwefelsauren Nickeloxyduls erhalten wird. Dieses Salz erscheint in blaugrünen Krystallen.

Das salpetersaure Nickeloxydul ($NiO, NO_5 + 6\,H$; in 100 Thl. 25,8 Nickeloxydul, 37,2 Salpetersäure und 37,0 Wasser) wird durch Auflösen des Oxyduls oder Metalls in Salpetersäure erhalten; krystallisirt in grünen sechsseitigen Prismen zerfließt in feuchter, verwittert in trockner Luft, löst sich in 2 Thl. Wasser auf und ist auch in Weingeist löslich. Durch Erhitzen wird das Salz zerlegt, erst in hellgrünes basisches Salz, dann in Oxyd und endlich bei gesteigerter Hitze in Oxydul.

Das kohlensaure Nickeloxydul ist als neutrales Salz noch nicht dargestellt, man erhält es in Verbindung mit Oxydulhydrat, wenn man Auflösungen von Nickeloxydulsalzen mit kohlensauren Alkalien fällt (siehe die Erkennung des Nickels am Schluß des Artikels).

Nickeloxyd oder Nickelüberoxyd ($Ni_2\,O_3$; in 100 Thl. 71,1 Nickel und 28,9 Sauerstoff) stellt ein schwarzes Pulver dar, welches erhalten wird, wenn man Nickeloxydulhydrat in Wasser vertheilt und in die Flüssigkeit

Chlor hineinleitet; es bildet sich dabei Nickelchlorür, welches sich auflöst, und Nickeloxydhydrat, welches sich als schwarzer Niederschlag ausscheidet. 3 NiO + Cl liefern Ni Cl und $Ni_2 O_3$. Auch läßt sich diese Verbindung erhalten, wenn man die Lösung eines Oxydulsalzes mit unterchlorigsaurem Natron der Siedhitze aussetzt, oder salpetersaures Nickeloxydul glüht. Es verbindet sich nicht mit Säuren, giebt, mit Schwefelsäure erhitzt, Sauerstoff und schwefelsaures Nickeloxydul, mit Salzsäure Chlor und Nickelchlorür; es verhält sich also wie ein Ueberoxyd.

Schwefelnickel (NiS; in 100 Thl. 64,87 Nickel und 35,13 Schwefel) findet sich in der Natur als Haarkies, welches früher erwähnt worden ist. Auf künstlichem Wege läßt es sich durch Zusammenschmelzen von Nickel und Schwefel oder durch Fällen eines Nickeloxydulsalzes mit Schwefelammonium darstellen. Auf trocknem Wege dargestellt, erscheint es als metallglänzende spröde Masse, die vom Magnet angezogen, in Salzsäure und Königswasser aufgelöst wird.

Chlornickel (Ni Cl; in 100 Thl. 45,38 Nickel und 54,62 Chlor) erscheint in wasserfreiem Zustande in glänzenden, goldgelben Krystallschuppen; krystallisirt mit 40,9% Wasser in grünen Krystallen, die beim Erhitzen unter Verlust ihres Krystallwassers gelb werden, an feuchter Luft zerfließen, sich in Wasser und Weingeist leicht auflösen. Man erhält das Nickelchlorür in wasserfreiem Zustande durch Erhitzen von Nickelschwamm in einem Strom Chlorgas; das wasserhaltige Salz erhält man durch Auflösen von Nickeloxydul in Salzsäure und Abdampfen der Lösung. — Man hat die stark verdünnte Auflösung als sympathetische Tinte benutzt, deren unsichtbare Schriftzüge durch starkes Erhitzen gelb erscheinen und nach einiger Zeit durch wieder aufgenommenes Wasser verschwinden. Das Nickel verbindet sich ferner mit Brom, Jod, Fluor, Cyan 2c.

Erkennung des Nickels.

Das Nickel erkennt man in seinen Verbindungen dadurch, daß Borax und Phosphorsalz, der Löthrohrflamme ausgesetzt, mit demselben in der Oxydationsflamme klare Gläser von dunkelgelber Farbe mit einem Stich ins Rothbraune liefern, welche beim Erkalten heller, fast farblos werden. In der innern Flamme bleibt das Phosphorsalzglas unverändert; das Boraxglas aber wird von reducirtem Nickel grau und trübe. In Lösungen des Nickels wird durch Kali und Natron ein hellgrüner, im Ueberschuß des Fällungsmittel unlöslicher Niederschlag von Nickeloxydulhydrat erzeugt, welches von kohlensaurem Ammoniak zu einer grünlich-blauen Flüssigkeit aufgelöst wird, aus der Kali den Nickelgehalt als apfelgrünes Nickeloxydulhydrat fällt. Ammoniak bewirkt eine geringe grünliche Trübung, bei einem größeren Zusatz

löst sich dieselbe leicht zu einer blauen Flüssigkeit, aus der Kali Nickeloxydulhydrat fällt. Kohlensaure Alkalien fällen grünes kohlensaures Nickeloxydul. Gelbes Blutlaugensalz fällt einen Niederschlag von derselben Farbe; Cyankalium einen gelblich-grünen Niederschlag, der sich im Ueberschuß des Fällungsmittels auflöst. Schwefelwasserstoff bringt in sauren Lösungen keine Fällung hervor. Schwefelammonium liefert einen schwarzen Niederschlag von Schwefelnickel.

Kobalt.

Das Kobalt*) findet sich gediegen in sehr geringer Menge in dem Meteoreisen; meistens kommt es mit Schwefel, Arsen und Sauerstoff in Kobalterzen vor. Die wichtigsten Erze sind: Speiskobalt, Glanzkobalt, schwarzer Erdkobalt, Kobaltkies und Kobaltblüthe.

Speiskobalt oder Arsenkobalt (Co As) findet sich in verschiedenen Abänderungen in Würfeln, Achtflächnern, ferner derb, eingesprengt und gestrickt, von zinnweißer ins Stahlgraue übergehender Farbe in Gängen des Ur- und Uebergangsgebirges; vorzugsweise aber im Urgebirge als Begleiter, der Silber-, Wismuth- und Kupfererze. Sein spec. Gewicht entspricht 6,2 — 6,4, aber die Zusammensetzung ist wechselnd, wie folgende Analysen zeigen.

	Nro. I.	Nro. II.
Kobalt	20,31	28,00
Arsen	74,21	65,75
Eisen	3,42	—
Kupfer	0,15	6,25
Schwefel	0,88	—
Verlust	1,03	—
	100,00	100,00

Nro. I. Speiskobalt von Riechelsdorf in Hessen. Nro. II. von Schneeberg in Sachsen.

Speiskobalt ist das wichtigste Kobalterz des Königreichs Sachsen, in welchem es hauptsächlich bei Schneeberg, Annaberg, auch wohl bei Freiberg vorkömmt. Ferner trifft man dasselbe auch bei Saalfeld in Thüringen; in Kalkspath eingesprengt, bei Joachimsthal in Böhmen; in Adern von

*) Anm. Der Name „Kobalt“ kommt von „Kobold“, was Berggeist bedeutet, her.— Man lernte nämlich die Anwendung der Kobalterze erst im sechszehnten Jahrhundert kennen, wußte bis dahin mit diesen Erzen nichts anzufangen, und daher glaubten die Bergleute, sie seien von den Kobolden geneckt, weshalb sie jenen Erzen diesen Namen beilegten.

Kupferschiefer eingeschlossen bei Riechelsdorf; bei Ems im Nassauischen, in Steiermark, Spanien, England, Nordamerika u. s. w.

Dem Speiskobalt ähnlich ist der Arsenikkobaltkies von Skutterud in Norwegen, welcher aus 79,2 Arsen und 20,8 Kobalt zusammengesetzt ist und der Formel $Co_2\ As_3$ entspricht.

Glanzkobalt oder Kobaltglanz findet sich in Würfeln, Octaëdern und dessen Abänderungen, so wie auch derb und eingesprengt, silberweiß ins Röthliche, auch gelb, bunt und schwärzlich angelaufen, von ausgezeichnetem Metallglanz. Das spec. Gew. entspricht 5,9—6,2. Vor dem Löthrohr stößt es viel Arsendampf aus, der Boraxperle ertheilt es eine blaue Färbung. Seine Zusammensetzung kann als eine Verbindung von Arsenkobalt mit Zweifach=Schwefelkobalt ($Co\ As + Co\ S_2$) betrachtet werden.

Folgende Analysen zeigen die procentische Zusammensetzung eines Glanzkobalts von Tunaberg I. und Skutterud II.

	Nro. I.	Nro. II.
Kobalt	36,66	33,10
Arsen	49,00	43,47
Schwefel	6,66	20,08
Eisen	5,66	3,23
Verlust	2,02	0,12

Der Kobaltglanz, eines der besten Kobalterze, welches eine sehr schöne Smalte liefert, findet sich vorzugsweise bei Tunaberg in Schweden, und Skutterud in Norwegen, und zwar in ausgezeichneten Krystallen; ferner im Elsaß, bei Querbach in Schlesien, im Siegen'schen, in Cornwall 2c.

Ein sehr eisenhaltiger Kobaltglanz (faseriger Kobaltglanz) findet sich in der Grube „grüner Löwe" bei Siegen und besteht aus 8,67 Kobalt, 42,53 Arsen, 25,98, Eisen, 19,98 Schwefel, 2,84 Antimon.

Kobaltkies kommt namentlich in Körnern, deren Grundform das regelmäßige Octaëder ist, von zinnweißer, ins Stahlgraue übergehender Farbe, bisweilen bunt angelaufen, metallglänzend, undurchsichtig, von unebenem Bruch vor. Sein spec. Gew. entspricht 6,2—6,5. Chemische Zusammensetzung: $Co_2\ S_3$; in 100 Thl.:

	Nro. I.	Nro. II.
Kobalt	43,20	43,86
Kupfer	14,40	4,10
Eisen	3,53	5,34
Schwefel	38,50	41,00
Verlust	0,37	5,70

Nro. I. von Ridderhyttan. Nro. II. von Müsen.

Dieses ebenfalls zur Bereitung der Smalte dienende Kobalterz, findet sich mit Kupferkies und Hornblende bei Ridderhyttan in Schweden auf Gängen des Uebergangsgebirges mit Baryt und kohlensaurem Eisenoxydul bei Müsen im Siegenschen.

Schwarzer Erdkobalt findet sich in bläulich-schwarzen, erdigen, traubigen, nierenförmigen Massen, namentlich bei Kamsdorf und Saalfeld in Thüringen, so wie auch bei Bieber und Riechelsdorf in Hessen, im Schwarzwald rc. Sein spec. Gew. entspricht 2,1—2,3. Er ist im Wesentlichen eine Verbindung von Kobaltoxydul mit Manganüberoxyd und Wasser. Die procentische Zusammensetzung eines Erdkobalts von Kamsdorf ist folgende: 19,45 Kobaltoxydul, 40,05 Manganoxydul, 4,56 Eisenoxyd, 4,35 Kupferoxyd, 0,50 Baryt, 0,37 Kali, 9,47 Sauerstoff, 21,24 Wasser. Dieser Erdkobalt würde demnach der Formel:

$$\left.\begin{matrix} CoO \\ CuO \end{matrix}\right\} 2\ Mn\ O_2 + 4\ HO$$ — entsprechen, oder

als eine Verbindung von Kobaltoxydul, Kupferoxyd und Manganüberoxyd zu betrachten sein. Ein anderer Erdkobalt von Saalfeld zeigte die Zusammensetzung von 38,07 Kobaltoxydul, 37,15 Manganoxyd und 25,78 Wasser. Es scheint demnach, daß die Erdkobalte von verschiedenen Fundorten verschieden zusammengesetzt sind; denn die Erdkobalte vom Schwarzwald enthalten z. B. nur Spuren von Manganoxyd, aber viel Arsen.

Der Erdkobalt dient ebenfalls zur Smaltebereitung, liefert jedoch keine so schöne Smalte wie der Speis- und Glanzkobalt; er dient daher, in manchen Gegenden hauptsächlich, zum Bemalen des Steinzeuggeschirrs und anderer Töpferwaaren.

Kobaltblüthe findet sich meistens in kleinen Nadeln und Büscheln, auch angeflogen, derb und erdig, pfirsichblüthroth, ins Carmoisinrothe und Braune, perlmutter- bis glasglänzend, biegsam in dünnen Blättchen.

Die Grundform der Krystalle ist eine schiefe, rechtwinklige Säule; das spec. Gew. entspricht 2,9—3,0. Chemische Zusammensetzung ist folgende:

	Nro. I.	Nro. II.
Kobaltoxydul	39,0	36,520
Arsensäure	37,0	38,430
Wasser	22,0	24,102
	nebst	1,011 Eisenoxydul

Nro. I. von Riechelsdorf. Nro. II. von Wolgang-Maaßen.

Dieses Mineral ist demnach als ein basisch-arsensaures Kobaltoxydul ($3\ CoO,\ AsO_5 + 8\ HO$) zu betrachten und findet sich bei Schneeberg und Annaberg, Saalfeld, Riechelsdorf, im Schwarzwald, Allemont rc.

Der Werth der Kobalterze wechselt außerordentlich, und hängt nicht allein von dem Prozentgehalt des Kobalts, sondern von der geringen Beimengung anderer Metalle ab.

Das Kobaltmetall hat eine graue, zwischen Silberweiß und Stahlgrau die Mitte haltende, etwas ins Röthliche spielende Farbe von lebhaftem Glanz. Es ist hart, wenig hämmerbar und auf dem Bruche körnig. Es wird vom Magnet angezogen. Das spec. Gew. entspricht 8,9; das des geschmolzenen Metalls aber 8,5. Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt das Metall unverändert an der Luft; in der Glühhitze aber wird es oxydirt und schmilzt nur in sehr hoher Temperatur. Von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure wird es langsam, von Salpetersäure rasch aufgelöst. Die verdünnten Auflösungen sind roth und enthalten, je nach dem angewandten Auflösungsmittel, Oxydul oder Chlorür.

Das Kobaltmetall wird nicht im Großen ausgebracht, man erhält es durch Glühen von kohlensaurem Kobaltoxydul, bei Ausschluß der Luft, als eine schwammige oder pulverige Masse, welche unter einer Decke von Glas (welches kein schweres Metalloxyd enthalten darf) zusammengeschmolzen werden muß. — Erhitzt man Kobaltoxydul unter Wasserstoffgas, so wird es sehr leicht zu Metall reducirt, und das Metall ist, wenn die Temperatur nicht bis zu dem Zusammensintern gesteigert wurde, sehr leicht entzündlich, wie das auf gleiche Weise erhaltene Eisen. Reducirt man auf gleiche Weise Kobaltchlorür durch Wasserstoff, so tritt das Metall in glänzenden Blättchen auf.

Zur Gewinnung des Kobalts aus seinen Erzen sind verschiedene Methoden empfohlen worden, und wiewohl die Darstellung im Ganzen der des Nickels ähnelt, so sollen dennoch einige Methoden hier angeführt werden.

Eine sehr geeignete Methode zur Darstellung der Kobaltverbindungen ist folgende. Das fein gepulverte Kobalterz wird geröstet, um es möglichst von Arsen zu befreien, und ein Theil desselben in einem irdenen oder gußeisernen Tiegel mit 3 Thl. saurem schwefelsaurem Kali zusammengeschmolzen, am besten auf die Weise, daß man das Salz zuerst zum Schmelzen erhitzt und das fein geriebene geröstete Erz dann in kleinen Portionen einträgt. Die im Anfange flüssige Mischung wird teigartig, bei verstärktem Feuer aber wieder flüssig, welches man so lange unterhält, bis alle überschüssige Schwefelsäure verdampft ist und die Masse keine weißen Nebel mehr ausstößt. Alsdann wird sie mit einem eisernen Löffel herausgenommen und der Tiegel, wie zuvor, von Neuem beschickt. Die geschmolzene Masse, welche schwefelsaures Kobaltoxydul, schwefelsaures Kali, Arsen, Eisen und Nickel enthält, wird nun mit heißem Wasser ausgezogen, und zwar so lange damit gekocht, bis das Pulver sich rauh anfühlen läßt. Die beiden eben genannten Salze

werden durch das Wasser aufgelöst. Arsen, Eisen und Nickel bleiben hingegen als ungelöste Masse zurück. Das Arsen bildet mit Eisen arsensaures Eisenoxyd, von welchem jedoch, wenn die freie Schwefelsäure verjagt wurde, nichts gelöst wird. Ist die Menge des vorhandenen Eisens zu gering, um sämmtliche Arsensäure zu binden, so kann indessen auch arsensaures Kobaltoxydul ungelöst bleiben; um aber dieses zu verhindern, setzt man der Masse beim Schmelzen etwas calcinirten und mit $^1/_{10}$ Salpeter versetzten Eisenvitriol hinzu, wodurch dann alle Arsensäure in Verbindung mit Eisenoxyd zurückgehalten wird. Von überschüssigem Eisenoxyd geht nichts, oder höchstens nur eine Spur in die Lösung, theils weil das schwefelsaure Eisenoxyd beim Glühen basisch und unlöslich wird, theils weil es mit schwefelsaurem Kali ein Doppelsalz bildet, welches vom Wasser nur sehr langsam gelöst wird. Das Nickel bleibt ebenfalls theils als arsensaures Nickeloxydul, theils als basisch-schwefelsaures Nickeloxydul ungelöst zurück.

Um nun den gelblich-weißen Rückstand von der Lösung zu trennen, läßt man denselben sich ablagern, oder entfernt ihn durch Filtration. Die durchfiltrirte Lösung wird mit Schwefelwasserstoff behandelt, um etwa vorhandenes Antimon, Wismuth oder Kupfer auszufällen. Die hiervon befreite Flüssigkeit wird mit kieselsäure-freiem kohlensaurem Kali versetzt, um aus der rosenrothen Auflösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul, kohlensaures Kobaltoxydul zu fällen, welches abfiltrirt und mit warmem Wasser gut ausgewaschen werden muß. Das Filtrat, welches zuerst durchgeht, ist eine Lösung von schwefelsaurem Kali und kann in einem eisernen Gefäße bis zur Trockne verdunstet, durch Schmelzen mit der Hälfte Schwefelsäure in zweifach-schwefelsaures Salz verwandelt werden, welches sich wie im Anfange benutzen läßt.

Das erhaltene kohlensaure Kobaltoxydul ist frei von Nickel und enthält so wenig Eisenoxydul, daß wenigstens Galläpfelaufguß dessen Gegenwart nicht nachweist und Blutlaugensalz nur eine schwache blaue Färbung veranlassen wird. Um das kohlensaure Kobaltoxydul zur Darstellung des Kobaltmetalls zu verwenden, wird es in oxalsaures Kobaltoxydul verwandelt und in oben angegebener Weise geglüht. Das ganze Verfahren gründet sich darauf, daß schwefelsaures Kobaltoxydul durch Rothglühhitze nicht zersetzt wird, und daß die arsensauren Salze des Kobalts und Eisens in allen neutralen Flüssigkeiten unlöslich sind. Es muß daher dafür gesorgt werden, daß der Ueberschuß an Schwefelsäure völlig entfernt wird. Es ist leicht einleuchtend, daß nach dieser Methode, oder einer ähnlichen, auch ein nickelhaltiges und eisenhaltiges Kobaltoxydul gereinigt werden kann. Man löst z. B. das Oxyd in Schwefelsäure, dampft ein, erhitzt den Rückstand zum Glühen und laugt die geglühte Masse mit Wasser aus. Sollte die erhaltene

Kobaltlösung noch nicht völlig eisenfrei sein, so scheidet man das vorhandene Eisenoxyd durch vorsichtiges Fällen mit kohlensaurem Natron aus. Ist nach der eben beschriebenen Methode in der erhaltenen Lösung neben Kobalt, noch Nickel und Eisen vorhanden, so kann man zur Trennung des Kobalts folgendes Verfahren anwenden. Nachdem diese Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt worden, und dieser durch Kochen ausgetrieben ist, setzt man etwas Salpetersäure hinzu, um das Eisen wieder in Oxyd zu verwandeln, und fällt mit kohlensaurem Natron. Der Niederschlag wird dann ausgewaschen und in noch feuchtem Zustande mit einer Lösung von Oxalsäure übergossen und angerührt. Dadurch bilden sich oxalsaure Salze von Kobaltoxydul, Nickeloxydul und Eisenoxyd, von denen erstere in Wasser unlöslich sind, letzteres dagegen löslich ist. Die Oxalsäuresalze werden nun in Ammoniakflüssigkeit aufgelöst und die Lösung wird in einer Abdampfpfanne stehen gelassen. Unter Verflüchtigung von Ammoniak scheidet sich grünes Nickelsalz ab, während Kobaltsalz mit tief rosenrother Farbe in Auflösung bleibt. Die klare Lösung wird in ein anderes Gefäß gegossen, darin noch etwa 24 Stunden stehen gelassen, um zu erkennen, ob weitere Ausscheidung von Nickelsalz erfolgt, und wenn dies nicht der Fall ist, zur Trockne eingedampft. Der hier zurückbleibende Rückstand ist frei von Nickel, aber das abgeschiedene Nickelsalz enthält etwas Kobalt und kann durch wiederholtes Behandeln mit Ammoniak davon getrennt werden. Das auf diese Weise erzielte oxalsaure Kobaltoxydul läßt sich dann ebenfalls zur Darstellung von Kobalt verwenden.

Ist diese Methode auch zeitraubend, so liefert sie doch sehr gute Resultate.

Hinsichtlich der übrigen wichtigsten Darstellungsweisen des Kobalts aus seinen Erzen kann auf die beim Nickel angeführten erwiesen werden, namentlich auf die Methode, die Erze mit Kreide und Flußspath in einem Flammenofen zu rösten, so wie auch das Erz mit Schwefel und Potasche zu schmelzen, ebenso auch auf die übrigen, wenn die Menge des Nickeloxyduls eine größere ist, als die des Kobaltoxyduls. Ehe wir aber zu den Verbindungen des Kobalts übergehen, mag noch eine Trennungsmethode erwähnt werden, welche zugleich dafür dienen kann, um die Quantität des Kobalts zu bestimmen.

Ist das Kobalt mit anderen Metallen aus verschiedenen Gruppen vereinigt, so läßt man durch die saure Lösung Schwefelwasserstoff streichen, welches sämmtliche Metalle, außer Kobalt, Nickel, Eisen niederschlagen wird. Ist ein gehöriger Ueberschuß von Gas vorhanden, so wird das Ganze erhitzt und filtrirt; zu dem Filtrat wird Ammoniak und Schwefelammonium hinzugesetzt, um die eben aufgezählten Metalle als Schwefelmetalle zu fällen.

Nach dem Filtriren und gutem Auswaschen wird der Rückstand sorgfältig mit Salzsäure behandelt, die sogleich das Eisen oder Zink auflösen wird, während Schwefelnickel und Kobalt fast unberührt bleiben. Diese werden in Königswasser aufgelöst, mit Kali gefällt; der Niederschlag wird mit heißem Wasser ausgewaschen, dann löst man ihn in reinem Cyankalium auf und kocht ihn mit einem Ueberschuß von frischgefälltem Quecksilberoxyd; hierbei wird sämmtliches Nickel, mit dem Quecksilber verbunden, sich ablagern; alsdann muß man filtriren und mit Essigsäure sättigen. Endlich nimmt man ein Kochen vor, setzt schwefelsaures Kupferoxyd hinzu und wiederholt die Aufkochung. Der hierdurch erhaltene Niederschlag von Kobaltcyankupfer wird gesammelt und geglüht, um das Cyan zu zerstören. Hierauf wird der Rückstand in Königswasser gelöst und das Kupfer durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. Dieses muß dann wieder aufgelöst und das Kupferoxyd aus seiner siedenden Lösung durch Kali als Kupferoxydhydrat gefällt werden, welches nach dem Sammeln auf einem Filtrum auszuwaschen, zu glühen und zu wägen ist; aus dem Kupfer wird das Kobalt berechnet und 3 M.-G. des erstern entsprechen 2 des letzteren. Soll hingegen das Kobalt direct bestimmt werden, so wird der Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen geglüht, dann in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst, das Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Kobaltoxydul aus der durch Erhitzen vom Schwefelwasserstoff befreiten Flüssigkeit mittelst Kali niedergeschlagen und mittelst Wasserstoff reducirt.

Verbindungen des Kobalts.

Das Kobalt verbindet sich mit dem Sauerstoff in zwei Verhältnissen, nämlich zu Kobaltoxydul (CoO) und zu Kobaltoxyd ($Co_2\ O_3$).

Kobaltoxydul (CoO; in 100 Thl. 78,67 Kobalt und 21,33 Sauerstoff) erscheint in wasserfreiem Zustande als ein grünliches oder aschgraues Pulver, welches zu einem schwarzen, undurchsichtigen Glase schmilzt, das vom Magnet angezogen wird. Es wird durch Glühen des kohlensauren Kobaltoxyduls oder des rosenrothen Oxydulhydrats erhalten, jedoch muß beim Fällen, Waschen, Trocknen und Glühen der Luftzutritt abgeschnitten werden. Das chemisch-reine Kobaltoxydul, wie es bisweilen zur Erzeugung zarter Farben angewendet werden muß, erhält man am besten, wenn man nach der oben angegebenen Methode, ausgeröstetes und gepulvertes Kobalterz mittelst zweifach-schwefelsauren Kalis kohlensaures Kobaltoxydul darstellt und dasselbe glüht.

Kobaltoxyd oder Kobaltüberoxyd ($Co_2\ O_3$; in 100 Thl. 71,1 Kobalt, 28,9 Sauerstoff) ist von schwarzer Farbe und verhält sich im Allgemeinen wie das Nickeloxyd. Es unterscheidet sich aber von letzterem dadurch,

daß es von Ammoniak nicht gelöst wird. Es verbindet sich nur mit einigen schwachen Säuren, wenn diese in der Kälte mit demselben zusammengebracht werden, in der Wärme hingegen entwickelt sich Sauerstoff und es bildet sich Kobaltoxydulsalz. Das Kobaltoxyd wird erhalten, wenn salpetersaures Kobaltoxydul vorsichtig erhitzt und zwar so lange, als noch salpetrige Säure durch den Geruch wahrzunehmen ist. Es scheiden sich hierbei schwarzgraue Körner ab und es entsteht endlich eine feste stahlgraue Masse von Kobaltoxyd. Als Hydrat erhält man es, wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxydul mit Kochsalzauflösung, welcher Kalilauge zugesetzt worden ist, vermischt. Es bildet sich dann ein braunschwarzer Niederschlag von Kobaltoxydhydrat, welches nach Einigen $Co_2 O_3$, 3 HO, nach Andern mit nur 2 HO entspricht.

Das Kobaltoxydul verbindet sich mit dem Oxyd in zwei verschiedenen Verhältnissen.

Ein Kobaltoxyduloxyd ($CoO, Co_2 O_3$; in 100 Thl. 73,4 Kobalt, 26,6 Sauerstoff) wird erhalten, wenn Oxydulhydrat, kohlensaures oder kleesaures Kobaltoxydul an der Luft oder in Sauerstoff schwach geglüht werden. Diese Verbindung stellt ein schwarzes Pulver dar, welches mit Kleesäure eine intensivgrüne Verbindung liefert. Bei starkem Glühen aber der obigen Verbindungen des metallischen Kobalts, Kobaltoxyduls oder Kobaltchlorürs erhält man die andere Verbindung der beiden Oxyde, welche in 100 Thl. 76 Kobalt und 24 Sauerstoff enthält, und $4\,CoO + Co_2 O_3$ entspricht.

Für die Darstellung des Oxyduls im Großen werden die Kobalterze geschmolzen, und der erhaltene metallische Körper oder die Speise, welche sie liefern, wird geglüht. Das so gewonnene Product wird alsdann in starker Salzsäure aufgelöst und das Eisen nebst Arsen durch einen allmähligen Zusatz von Kalkmilch gefällt. So wie die Oxyde sich abgesetzt haben, läßt man die klare überstehende Flüssigkeit ablaufen und leitet in diese einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, welches das Kupfer niederschlägt. Sobald wie die Schwefelmetalle sich abgesetzt haben, wird die überstehende Flüssigkeit abgeschöpft und das Kobalt durch Chlorkalk als Oxydulhydrat gefällt. Dieses so gewonnene Oxydulhydrat würde bei schwachem Glühen und Ausschluß der Luft Kobaltoxydul liefern, da aber das Glühen bei Zutritt der Luft in starker Roth- oder Weißglühhitze ausgeführt wird, so erhält man Kobaltoxyduloxyd oder das präparirte Oxyd des Handels, welches mitunter aus reinem Kobaltoxyd besteht. Eine andere Gewinnungsmethode dieses für technische Zwecke benutzten Kobaltoxyduloxyds besteht darin, daß man das abgeröstete Erz, wenn dieses von bemerklichen Mengen Nickel frei ist, mit Schwefelsäure zu einem steifen Brei anmengt und diesen bei mäßig hoher Temperatur calcinirt. Hierdurch wird ein Theil der vorhandenen schwefel-

sauren Salze zerlegt und unlöslich gemacht, während, wie schon früher bei der Darstellung des Kobalts erwähnt, das schwefelsaure Kobaltoxydul unverändert bleibt. Durch vorherige Behandlung mit Wasser löst es sich mit schwefelsaurem Eisenoxyd und anderen schwefel- und arsensauren Salzen auf. Die erhaltene klare Flüssigkeit wird vorsichtig mit kohlensaurem Natron versetzt, bis nach dem Abscheiden der fremden Metalloxyde durch eine neue Menge des Fällungsmittels ein rosenrother Niederschlag von basisch-kohlensaurem Kobaltoxydul entsteht, sobald sich dieser zeigt, läßt man absetzen und fällt aus der klaren Lösung das Kobaltsalz vollends mittelst kohlensauren Natrons, süßt den erhaltenen Niederschlag mit Wasser aus und verwandelt ihn durch mäßiges Glühen in Kobaltoxydul oder vielmehr Oxyduloxyd, welches so in den Handel kommt. (Anwendung siehe weiter unten).

Erkennung der Kobaltoxyde.

Die Kobaltverbindungen ertheilen vor dem Löthrohre der Borax- oder Phosphorsalzperle eine schön blaue Farbe oder bilden vielmehr mit derselben ein intensiv-blaues Glas. Das Oxydul wird in seinen Lösungen in folgender Weise erkannt. Kali und Natron bewirken in denselben blaue Niederschläge von basischen Kobaltsalzen, welche an der Luft, durch Sauerstoffaufnahme grün, beim Kochen blaßroth, meistens aber mißfarbig werden. Ammoniak fällt ebenfalls blau, löst aber, im Ueberschuß zugesetzt, den Niederschlag zu einer braunen Flüssigkeit auf. Kohlensaures Kali und Natron fällen pfirsichblüthroth. Schwefelammonium fällt braunschwarz, Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Lösungen nicht; Cyankalium fällt schmutzig-gelb; gelbes Blutlaugensalz einen dunkelrothen Niederschlag. Ist aber Kobaltoxyduloxyd in der Lösung enthalten, so wird ein blauer Niederschlag hervorgerufen.

Anwendung der Kobaltoxyde.

Das Kobaltoxydul oder vielmehr Kobaltoxyduloxyd wird in den Töpfereien, so wie von den Emailarbeitern, Glasarbeitern, Papierfabrikanten ꝛc. benutzt, um den Fabrikaten eine blaue Farbe zu ertheilen, indem man die Oxyde zu wechselnden Antheilen entweder allein oder in Verbindungen mit anderen Metallen anwendet. — Das schwarze Kobaltoxyd des Handels besteht zum größten Theil aus Kobaltoxyd, welches wahrscheinlich durch längere Zeit dauerndes Erhitzen des Kobaltoxydulhydrats oder kohlensauren Kobaltoxyduls bei Zutritt der Luft erhalten wird. — Der größte Theil der im Handel vorkommenden Kobaltoxyde wird in Schneeberg dargestellt. (Ueber die Prüfung des Kobaltoxyduls (des Handels) auf Verfälschung, siehe unter „Smalte“).

Unter den Verbindungen des Kobalts mit anderen nicht metallischen Elementen sind Schwefelkobalt nnd Chlorkobalt zu erwähnen.

Schwefelkobalt (Co S; in 100 Thl. 64,8 Kobalt, 35,2 Schwefel) wird erhalten, wenn man Kobalt und Schwefel zusammenschmelzt, wodurch eine graugelbe, metallglänzende, krystallinische Masse erzielt wird, die man ebenfalls gewinnt, wenn man gerösteten Glanzkobalt mit kohlensaurem Natron und Schwefel glüht und die erkaltete Masse mit Wasser auszieht. Auf nassem Wege erhält man ebendieselbe Verbindung, schwarz und pulverförmig durch Fällung einer Oxydulsalzlösung mittelst Schwefelammonium.

Die dem Kobaltoxyd entsprechende Schwefelverbindung (Co_2 So_3) findet sich, wie früher erwähnt, als Kobaltkies. Eine andere Schwefelverbindung (Co S_2) erhält man, wenn kohlensaures Kobaltoxydul mit dem anderthalbfachen Gewicht Schwefel in einer Retorte erhitzt wird. In dem Glanzkobalt ist es mit Arsenkobalt verbunden.

Chlorkobalt oder Kobaltchlorür (Co Cl; in 100 Thl. 45,4 Kobalt, 54,6 Chlor) erscheint von hellrosenrother Farbe, die beim Abdampfen bis zu einem gewissen Grade hellblau wird. Es krystallisirt in rosenrothen Säulen, welche sich in Wasser und Alkohol auflösen. Man erhält diese Verbindung durch Auflösen von Kobaltoxydul oder kohlensaurem Kobaltoxydul in Salzsäure, wodurch eine rosenrothe Lösung erhalten wird, die nur bei vorsichtigem Verdampfen jene rosenrothen Krystalle liefert.

Das Chlorkobalt hat insofern ein allgemeines Interesse, da es als sympathetische Tinte benutzt wird. Schreibt man nämlich mit einer Auflösung von Chlorkobalt auf Papier, so ist die Schrift wegen der äußerst blaßrothen Farbe nicht sichtbar, erwärmt man aber das Papier, so erscheint dadurch die Schrift schön blau, da das rothe, wasserhaltige Chlorür nun in ein wasserfreies blaues Chlorür verwandelt wird.

Kobaltoxydulsalze.

Das Kobaltoxydul geht mit Säuren Verbindungen ein, welche als Kobaltoxydulsalze bekannt sind, in wasserhaltigem Zustande gewöhnlich eine rothe, in wasserfreiem eine blasse Farbe besitzen. Die wichtigsten sollen hier besprochen werden.

Schwefelsaures Kobaltoxydul (CoO, SO_3), wasserfrei in 100 Thl. 48,37 Kobaltoxydul und 51,63 Schwefelsäure, wasserhaltig: (CoO, SO_3 + 7 HO) in 100 Thl. 26,69 Kobaltoxydul, 28,44 Schwefelsäure, und 44,87 Wasser. Dieses Salz wird durch Behandeln des Kobalts mit starker Schwefelsäure in der Siedhitze, oder aus Kobaltoxydul und verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Es entsteht dadurch eine rothe Lösung des Salzes, welche bei gewöhnlicher Temperatur verdampft, rothe Krystalle liefert, die

sich in 24 Thl. kalten Wassers, aber nicht in Weingeist lösen. Beim Erhitzen entweicht das Wasser und es bleibt rosenrothes wasserfreies Salz zurück, welches auch in mäßig starker Glühhitze die Schwefelsäure entläßt. Mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniak bildet es Doppelsalze. Auch kommt in der Natur ein solches Doppelsalz in derben Massen und als Ueberzug von fleischrother Farbe vor, welches aus schwefelsaurer Talkerde und schwefelsaurem Kobaltoxydul mit 28 M.-G. Wasser besteht.

Kohlensaures Kobaltoxydul ($2\,CoO, CO_2 + 3\,CoO, 4\,HO$) wird durch doppelte Wahlverwandtschaft aus einem kohlensauren Kobaltoxydulsalze und Natron erhalten, indem man das Product in sauerstoffleerem Raume auswäscht und trocknet. Es stellt ein rothes Pulver dar, welches in Wasser unlöslich ist und sich in kohlensaurem Wasser mit rother Farbe als zweifach-kohlensaures Salz auflöst. Eine andere Verbindung, welche $CoO, Co_2 + 3\,CoO, HO$ entspricht, ist blau.

Salpetersaures Kobaltoxydul (CoO, NO_5; in 100 Thl. 40,99 Kobaltoxydul und 59,1 Salpetersäure) läßt sich nach früher angegebener Weise durch Behandlung eines Kobalterzes mit Salpetersäure erzielen, aber auch, wie das Schwefelsäuresalz, mittelst Salpetersäure darstellen. Es krystallisirt schwierig, in carmoisinrothen Säulen, welche nach Einigen 6, nach Anderen 5 M.-G. Wasser enthalten, in feuchter Luft zerfließen, und sich leicht in Wasser auflösen. Die Auflösung wird zur Darstellung anderer Kobaltpräparate benutzt und dient auch dazu, um vor dem Löthrohr die Gegenwart von Talkerde, Thonerde, Zinkoxyd, Zinnoxyd und Titanoxyd nachzuweisen.

Phosphorsaures Kobaltoxydul ($2\,CoO, PO_5$; in 100 Thl. 52,80 Kobaltoxydul und 47,20 Phosphorsäure) ein pfirsichblüthrothes, in Wasser unlösliches Pulver, welches durch Erhitzen blau wird und entsteht, wenn salpetersaures Kobaltoxydul in Lösung mit aufgelöstem phosphorsaurem Natron behandelt wird. Mit gallertartigem Thonerdehydrat gemengt und geglüht, liefert dieser Niederschlag das Kobaltultramarin, (wovon weiter unten ausführlicher die Rede sein wird).

Kieselsaures Kobaltoxydul (CoO, SiO_3) läßt sich aus schwefelsaurem Kobaltoxydul in der Weise bereiten, daß man das Kobalterz röstet, das Oxydul mit starker Schwefelsäure behandelt und die Masse glüht; alsdann behandelt man sie mit Salpetersäure, um alles Eisen in Oxyd zu verwandeln, löst auf und setzt zur Lösung allmählig kohlensaures Natron, bis man wahrnimmt, daß alles Eisenoxyd gefällt ist und kohlensaures Kobaltoxydul sich abzuscheiden beginnt. Alsdann wird die Lösung mit einer Lösung von Kaliwasserglas niedergeschlagen. — Das kieselsaure Kobaltoxydul eignet sich vorzüglich zur Porzellanmalerei.

Eine sehr interessante glasartige Verbindung, und zugleich eine schöne Farbe ist die Smalte, welche unter den sogenannten Kobaltfarben den ersten Rang einnimmt und deren Benennung aus Schmelz entstanden ist. In den Jahren 1540—1550 wurde durch den böhmischen Glasmacher Christoph Schürer, im Königreich Sachsen, die Bereitung jener Farbe erfunden und sie wird seit jener Zeit in den sogenannten Blaufarbewerken bereitet, wiewohl sie in neuerer Zeit, durch das künstliche Ultramarin viel verdrängt worden ist.

Es ist uns bekannt geworden, daß Glas durch Kobaltverbindung blau gefärbt wird. Werden nun geröstete Kobalterze mit Kieselsäure und kalihaltigen Substanzen zusammengeschmolzen, so erhält man die sog. Smalte, d. h. ein Glas, welches durch kieselsaures Kobaltoxydul blau gefärbt ist.

Zur Darstellung der Smalte sind demnach Kobalterze erforderlich, welche theils eine chemische Vorbereitung erfordern, theils derselben nicht bedürfen, oder eigentlich Kobaltoxydul, Potasche und Quarz, so daß die Smalte sich von den gewöhnlichen Gläsern durch die Abwesenheit von Kalk unterscheidet, indem sie als wesentliche Bestandtheile Kieselsäure, Kobaltoxydul und Kali enthalten muß, wovon später weiter die Rede sein wird.

Zum Zweck des schönen blauen Smalteglases, welches namentlich früher in ausgedehnter Weise Anwendung bei den Glasfabrikanten fand, in den Porzellanfabriken und Töpfereien 2c. vielfach angewendet wurde, hat man im Wesentlicheu 3 Hauptoperationen auszuführen, nämlich die Darstellung des Kobaltoxyduls, die Bereitung des Glases (oder das Schmelzen) und das Mahlen (oder Pulvern) nebst dem nachherigen Schlämmen. Die Farbe der Smalte ist eine mehr oder weniger himmelblaue und die wichtigsten Eigenschaften derselben beziehen sich auf die Farbe und den Grad ihrer Vertheilung. Die Stärke der Farbe ist von der Menge des angewandten Kobaltoxyduls abhängig. Die Reinheit derselben wird durch möglichst rein gewählte Materialien bedingt, denn vorhandene Verunreinigungen machen die Smalte röthlich-violett, oder auch graublau. Es ist daher leicht einleuchtend, daß zunächst die möglichst reine Darstellung des Kobaltoxyduls von großer Wichtigkeit ist. Zur Ausführung dieser Operation werden am geeignetsten Arsenkobalt oder Glanzkobalt gewählt, welche oxydirt werden müssen, während etwa angewandter Erdkobalt, Kobaltblüthe sich bereits im oxydirten Zustande befinden. Die Kobalterze werden nach gehöriger Aufbereitung d. h. nach mechanischer Reinigung und nach dem Schlämmen, auf der Sohle eines gewöhnlichen Flammenofens geröstet, wodurch zunächst das Kobaltoxydul in unreinem Zustande erhalten wird. Zugleich aber bezweckt dieser Röstprozeß auch, daß die Schwefel- und Arsenmetalle möglichst entfernt werden. — Durch Aufnahme von Sauerstoff wird sich während des

Röstens, unter Bildung von Oxyden, schwefelsauren Salzen ꝛc. aus den Schwefelverbindungen schweflige Säure entwickeln, während das zu arseniger Säure oxydirte Arsen in jener Form weggeführt wird. Reiner Speiskobalt, sowie Glanzkobalt geben beim Rösten, ersterer arsenige Säure, letzterer diese und schweflige Säure, welche beide entweichen, während das Kobalt, theils als arsensaures, theils als schwefelsaures Salz, der größten Menge nach, als Kobaltoxyduloxyd zurückbleibt. — Die arsenige Säure wird durch Kanäle in sogenannte Giftthürme (siehe Arsen) geleitet, wo sie eine Verdichtung erleidet, um weiter verwendet werden zu können.

Sind die nun zu röstenden Kobalterze (Glanzkobalt und Arsenkobalt) frei von anderen metallischen Beimengungen, so ist die Leitung des Röstprozesses keiner Schwierigkeit unterworfen, da derselbe dann ganz einfach bis zur völligen Oxydation des Kobaltmetalls fortgesetzt werden kann und muß. Sind aber in dem angewandten Erze außer Kobalt noch fremde Metalle, wie z. B. Eisen, Kupfer, Nickel, Silber, Wismuth ꝛc. enthalten, so muß vorsichtig verfahren werden, da auf der einen Seite eine vollständige Oxydation oder Abröstung sehr nachtheilig ist, weil die gebildeten Oxyde mit in das später zu schmelzende Glas eingehen werden und für die Farbe desselben im höchsten Grade nachtheilig sind, während auf der anderen Seite ein zu schwaches Rösten einen Verlust an Kobalt mit sich führt. Nach unvollkommner Röstung werden bei späterem Glasschmelzen die nicht oxydirten, an sich aber leicht oxydirbaren Metalle, die oxydirten aber schwerer oxydirbaren reduciren, so werden z. B. Nickel und Kupfer, welche sich durch Rösten oxydirt haben, beim Schmelzen durch Kobalt und Eisen wieder reducirt. Da nun aber Metalle im freien Zustande nicht verglasen, so bleibt in solchen Fällen eine Speise-Legirung am Boden der Schmelzhäfen zurück, deren Auftreten eine Folge des unvollkommnen Röstens der Kobalterze ist; wiewohl eine geringe Menge von Kobalt in der Speise immer ein Zeichen liefert, daß die Smalte frei von Nickeloxydul ist, worauf sehr viel ankömmt. Eine solche Speise oder Kobaltspeise, deren Zusammensetzung beim Nickel genauer angegeben ist, wird wegen ihres bedeutenden Nickelgehalts, auf Nickel verarbeitet. — Sie besteht im Wesentlichen, wie aus den dort angegebenen Analysen zu ersehen ist, aus Nickel und Arsen, so daß ihr die Formel $Ni_3 As_2$ gegeben werden kann. Sind die Kobalterze reich an Nickel, so läßt man sie sich allmählig an der Luft oxydiren, wobei durch den Wasserdampf der Luft die darin enthaltenen Elemente Eisen, Kobalt, Arsen, Schwefel sich oxydiren, Nickel aber nicht. Diese Verwitterung läßt man ein Jahr dauern; länger fortgesetzt wird endlich auch Nickel oxydirt, was der Farbe nachtheilig ist, denn es kommt sehr darauf an, daß die Smalte frei von Nickeloxydul ist. Das Rösten wird auf den Blaufarbewerken nur im Winter

vorgenommen, weil sich dann die Dämpfe der arsenigen Säure am leichtesten in den Giftthürmen niederschlagen.

Man röstet gewöhnlich 3—5 Centner Schlich auf einmal und trägt denselben 5—6 Zoll hoch auf; nach 2 Stunden wird er gewendet und diese Handhabung alle halbe Stunde wiederholt, bis kein Arsendampf mehr entweicht, welches als Zeichen gilt, daß der Prozeß zu Ende ist. Hierauf wird das Erz mit der Krücke aus dem Ofen gehakt und neues eingebracht. — Die Dauer des Röstens richtet sich nach der Beschaffenheit des Erzes. Das geröstete Erz hat eine bräunlich-graue Farbe.

Nachdem die Röstung in dem entsprechenden Maße vorgenommen, wird zur zweiten Operation, nämlich zur Bereitung des Smalteglases geschritten, für welchen Zweck das geröstete Erz mit den sorgfältig ausgewählten Bestandtheilen des Glassatzes, nämlich mit Kieselerde in Form von Quarz und mit Potasche gemengt wird. Als Quarz hat man eine möglichst weißen zu wählen, denselben zu glühen, auf Pochwerken pulvern zu lassen und alsdann zu schlämmen. Die Potasche muß auch möglichst rein und vor der Anwendung ebenfalls geglüht werden. Auch hat man sie zu prüfen, ob etwaige Verunreinigungen von schwefelsaurer Talkerde, Kochsalz, schwefelsaurem Kali rc. in derselben vorhanden sind.

Die Menge dieser Flußmittel, welche für einen jeden Glassatz zu wählen ist, hängt von der Beschaffenheit des Erzes ab; was die der Potasche anbetrifft, so gilt im Allgemeinen, daß $^1/_3$ vom Gesammtgewichte des Erzes und Quarzes zu nehmen ist; jedoch hat sich der Hüttenmann zuvor durch Proben im Kleinen zu überzeugen, welches Mischungsverhältniß für die gewünschten Farbentöne das geeignetste ist.

Außer jenen beiden Flußmitteln ist es rathsam, einen Theil der in den Giftthürmen verdichteten arsenigen Säure (Arsenikmehl) dem Glassatze beizumengen, da diese nicht allein auf den Fluß der Beschickung fördernd wirkt, sondern auch, in Folge ihrer oxydirenden Eigenschaft, das vorhandene Eisenoxydul in weniger nachtheiliges Eisenoxyd verwandelt. Das reducirte metallische Arsen verflüchtigt sich zum Theil und trägt zum Theil zur Bildung von Speise bei. — Was die Menge der zugesetzten arsenigen Säure anbetrifft, so braucht der Hüttenmann in der Wahl nicht so schwierig zu sein, da ein Ueberschuß sich verflüchtigt.

Die Mischung der erwähnten Bestandtheile wird in hölzernen Kästen vorgenommen und ist diese ausgeführt, so folgt das Schmelzen in einem sogenannten Blaufarbeofen, welcher im Wesentlichen einem Glasofen (s. Fig. 14) gleicht und sich nur von dem gewöhnlichen dadurch unterscheidet, daß über dem Boden der die Glashäfen tragenden Bank sich eine verschließbare Oeffnung k vor jedem Glashafen (o o) befindet, und daß die aus feuerfestem Thone

verfertigten Häfen, in welchen die Schmelzung vorgenommen wird, dicht über dem Boden, mit einer, durch einen Thonpfropf verschließbaren Oeffnung r versehen sind, welche dazu dient, um die Speise abfließen zu lassen und daher Speiseloch genannt wird. Zu demselben Zweck, sowie zur Entfernung des Heerdglases dient die zuvor erwähnte Oeffnung k über dem Boden der Bank, welche gewöhnlich als Knieloch bezeichnet wird und während der Schmelzung durch Mauerwerk verschlossen wird. — Die Oeffnung l (das Aufbrechloch) dient zur Aufnahme der Glashäfen o o und

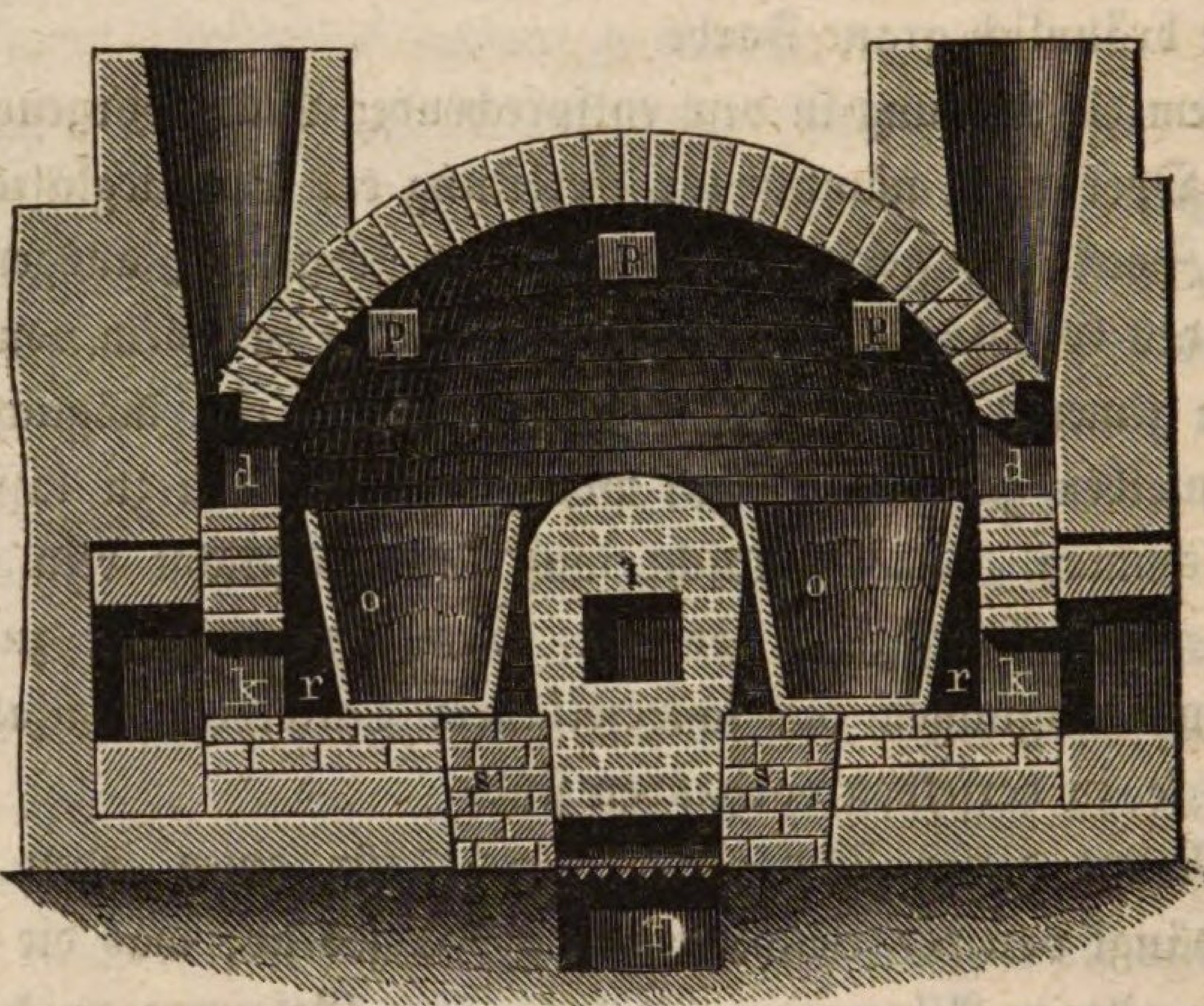


Fig. 14.

muß während der Schmelzung ebenfalls vermauert sein. Die durch das auf dem Rost i angezündete Brennmaterial (Holz oder Steinkohle) erzeugte und zum Schmelzen erforderliche heiße Flamme geht durch den Raum s s, umspielt die Häfen und entweicht endlich durch die Oeffnungen p p p in den Schornstein. — d d sind Arbeitsöffnungen.

Auch ist man wohl von den gewöhnlichen Tiegelöfen abgewichen und hat sich eines Flammenofens bedient, da hierdurch Brennmaterial erspart wird und auch die Kosten durch die Ersparung der Häfen vermindert werden; jedoch sind jene Tiegelöfen die gewöhnlichen.

Die Häfen werden am zweckmäßigsten aus 2 Thl. Thon und 1 Thl. Cement verfertigt. Was die Größe anbetrifft so halten sie oben gewöhnlich 18 Zoll und unten 14 Zoll im Durchmesser, während die Wandungen meistens 2 Zoll dick sind. Sie fassen gewöhnlich 84 Pfd. des Glassatzes und die englischen, aus Stourbridge Thon verfertigten Glashäfen können ungefähr 7—8 Monate benutzt werden, während die Deutschen in der Regel nur 3—4 Wochen aushalten. — In neuen Glashäfen darf man indessen den Glassatz nicht unmittelbar verschmelzen, sondern muß sie zuerst mit ein wenig Eschel füllen, um durch Anwendung von Feuer an den inneren Seitenwänden eine Glasur zu erzeugen, weil außerdem die in Fluß kommenden Alkalien zerstörend auf die Tiegelmasse einwirken.

Sind die Tiegel mit der Mischung beschickt, welcher man auch wohl Herdglas oder Sumpfeschel beizugeben pflegt, und ist der Ofen in gehörigem Gange, so wird die Schmelze in etwa 8 Stunden vollendet sein, da die Beschickung weit leichter schmilzt, als gewöhnliches Glas. Zu Anfange wird die Masse mehrere Male durchgerührt, später aber darf dies nicht mehr geschehen, damit das Absetzen der Speise nicht gestört wird. Es bildet sich nun eine chemische Verbindung von Kieselerde, Kali und Kobaltoxydul oder Smalteglas. Läßt sich dieses durch einen eingetauchten Rührer in Fäden ziehen, und ist die Masse gleichartig, so ist die Schmelzung als beendet anzusehen und die Masse wird dann mit eisernen Löffeln, an langen hölzernen Stielen, ausgeschöpft und in Tröge mit kaltem Wasser geworfen, um sie abzuschrecken, d. h. spröde und pulverisirbar zu machen. Die am Boden sich ansammelnde Speise (welche nach der beim Nickel angegebenen Zusammensetzung durchschnittlich 50% Nickel und etwa 40% Arsen, neben Schwefel, Kupfer, Wismuth ꝛc. enthält) wird durch das Speiseloch und Knieloch nach dem Einstoßen des Thonpfropfens abgestochen und in eisernen Eingüssen für die Bearbeitung auf Nickel eingesammelt.

24 Centner Gemenge oder Beschickung sollen 19 Centner Glas ($^1/_4$—$^3/_4$ Centner Speise) liefern. Endlich folgt nun die dritte Operation, welche in der Zerkleinerung und Sortirung der verschiedenen Farbesorten besteht. Das Smalteglas wird zu dem Ende, zuerst auf Pochwerken gepocht, oder zwischen Walzen zerquetscht und auf Mühlen, zwischen horizontalen Steinen, mit Wasser angerührt, fein gemahlen. Von diesen Mühlen gelangt es in große hölzerne Kufen oder Waschfässer von 3—4 Fuß Höhe und etwa 4 Fuß Durchmesser, in denen es mit Flußwasser verdünnt wird und sich nach dem Grade der Feinheit rascher oder langsamer absetzt. Zuerst setzen sich natürlich die gröberen Theile, das sogenannte Streublau (Streusand), ab, welche nochmals auf die Mühle zurückgegeben werden, da dieses Pulver nicht als Farbe, sondern nur als Streusand in den Handel gebracht werden kann. Ist nun die trübe Flüssigkeit etwa $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde der Ruhe überlassen gewesen, so wird dieselbe in ein zweites Waschgefäß abgezogen, mit Flußwasser verdünnt, und es erfolgt nun die Abscheidung der eigentlichen Farbe oder Couleur (C, gröberes Pulver). Dieses Absetzen läßt man, je nach dem feinern oder gröbern Grade der Farbe $^3/_4$—$1^1/_2$ Stunde von Statten gehen, indem man den Niederschlag mit wiederholtem Flußwasser mengt und dann die über demselben stehende Flüssigkeit, welche noch immer feineres Mehl enthält, schließlich in eine andere Kufe leitet, in welcher sich das feinere Mehl als Eschel (E) absetzt, welches nach mehrmaligem Aufrühren und Absetzen, sowie Aussüßen mit Wasser gewonnen werden kann. Die ausgezogenen Waschwasser, welche mehr bläulich-grau als blau aussehen und

Flocken von kieselsaurem Kali enthalten, werden in einen großen Behälter, Sumpf genannt, geleitet, in welchem sich die Sumpfeschel (E E) absetzt. Durch das wiederholte Waschen, werden das Streublau von Farbe, die Farbe von Eschel und diese von zersetztem Glase gereinigt. Die Eschel sind weit blasser, als die Farben und Gläser, und die Sumpfeschel ist fast ganz blaß-bläulich-weiß, weshalb diese meistens einem neuen Glassatze beigemengt und abermals eingeschmolzen wird.

Um nun die verschiedenen Sorten oder Abstufungen der Farben und Eschel zu erzielen, werden diese in Kufen einer weitern Waschung unterworfen, um sie absetzen zu lassen, indem man für sämmtliche Smalteschattirungen mit der Dauer der Ablagerung je nach dem erzielten Ton wechselt. Hierauf werden die erhaltenen Niederschläge in den sogenannten Farbestuben, auf Reibebänken, zwischen Brettern von hartem Holze verrieben und in Trockenhäusern bei freier Luft, oder in Trockenstuben bei mäßiger Wärme auf Brettern ausgebreitet, getrocknet und endlich abermals verrieben und gesiebt. — Die Eschel wird auch wohl nochmals gemahlen, geschlämmt, getrocknet, gerieben und gebeutelt.

In manchen Fabriken benutzt man auch zum Verreiben besondere Maschinen mit hölzernen Walzen und einem Trichter zur Aufnahme der Farbe. Nach dem Zermalmen wird dann die Farbe in Trockenzimmern von 40—50° getrocknet und in verschiedenen mit Haarsieben versehenen Kästen gesiebt, welche in eine schüttelnde Bewegung versetzt werden. — Die gesiebte Smalte wird dann in (gewöhnlich $^1/_2$ Centner haltende) Fässer gepackt und mit besonderen, der betreffenden Farbenschattirung entsprechenden Zeichen (siehe Folgendes) versehen.

Hinsichtlich der Ausbeute läßt sich annehmen, daß in der Sumpfeschel 5 Thl. Farbenmasse aus 100 Thl. Smaltglas erhalten werden.

Die Farbe und Eschel werden von den Blaufarbewerken in sehr mannichfachen Nüancen geliefert: die dunkelste, beste oder vielmehr Kobaltreichste heißt Königsblau; man pflegt sie gewöhnlich in dem Handel F F F C zu bezeichnen, wie man überhaupt den verschiedenen Smaltesorten besondere Buchstaben beilegt, so z. B. feiner Couleur, F C, feiner Eschel, F E, mittelfeiner Couleur, M C, mittelfeiner Eschel M E, ordinärer Couleur O C, ordinärer Eschel, O E. Auf böhmischen Blaufarbefabriken pflegt man noch den Buchstaben B hinzuzufügen, so bedeutet z. B. F C B feine böhmische Couleur und O C B ordinäre böhmische Couleur.

Hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung der Smalte mag bemerkt werden, daß die Smalte im Wesentlichen ein aus Kieselerde, Kali und Kobaltoxydul gebildetes Glas ist, welchem die Formel $CoO, 2\,SiO_3 + KO, 2\,SiO_3$ entspricht, das aber als zufällige Bestandtheile Kalk, Baryt,

Bittererde, Thonerde, Eisenoxydul, Manganoxydul, auch wohl Kohlensäure und Arsensäure 2c. enthält. Eine gute Smalte soll aus 15,00 Kobaltoxydul, 4,50 Eisenoxydul, 4,90 Bleioxyd, 5,40 Thonerde, 14,5 Kali, 45,70 Kieselsäure zusammengesetzt sein; feinere verschiedene Smaltesorten zeigten folgende Zusammensetzung.

	Schwedische höhere Couleur	Deutsche hohe Eschel.	Deutsche grobe blasse Couleur.
Kieselsäure	70,86	66,20	72,12
Thonerde	0,43	8,64	1,80
Eisenoxydul	0,24	1,36	1,40
Kalkerde	—	—	1,92
Kobaltoxydul	6,49	6,75	1,95
Kali und Natron	21,41	16,31	20,04
Nickeloxydul	—	—	Spur
Arsensäure	Spur	—	0,078
Kohlensäure }	0,57	0,25	0,46
Wasser }		0,67	Spur
	100,00	100,00	99,768

Prüfung der Smalte.

Die Smalte und das Kobaltoxydul des Handels werden mitunter betrügerischer Weise mit andern Substanzen versetzt und sind dann für manche Zwecke unbrauchbar. Ist z. B. die Smalte mitunter mit Kreide oder Salzen anderer Erden verfälscht, so wird sich dieses sogleich zeigen, wenn man bei Vergleichung der Musterfarben die sogenannte Wasserprobe anwendet. Schüttet man nämlich eine kleine Portion verschiedener Smaltesorten in Reagir= oder Champagnergläser mit Wasser, so werden die fremden erdigen Beimengungen nach einem tüchtigen Aufrühren sich schneller zu Boden setzen, als die Smaltefarbe. Setzt man nun Salzsäure hinzu, so wird das Vorhandensein der Kreide sich durch Aufbrausen zu erkennen geben. Will man sich dann weiter überzeugen, so prüft man den in einen löslichen Zustand übergeführten Bodensatz noch mit kleesaurem Ammoniak oder auch noch mit den betreffenden Erkennungsmitteln auf andere Erden, wie z. B. auf Baryt mit Kieselfluorwasserstoffsäure.

Eine etwaige Beimengung von Gries, welche öfter vorkommen soll, läßt sich schon auf mechanischem Wege entdecken, indem man eine Messerspitze voll mit einem Finger über ein glattes Papier streicht, wobei man den Gries sogleich fühlt. Wird Smalte auf Glas gerieben, so wird dieses von derselben

geritzt. Von dem Ultramarin unterscheidet sich die Smalte dadurch, daß sie beim Uebergießen mit Säuren die Farbe behauptet, während das Ultramarin dadurch unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas entfärbt wird. Mit Smalte gebläutes Papier giebt beim Verbrennen den knoblauchartigen Arsengeruch zu erkennen, da die Smalte fast stets arsenhaltig ist. Beim Uebergießen mit Aetznatronlauge so wie auch beim Aeschern bleibt die Smalte unverändert. In Folge eines Gehalts an kieselsaurem und kohlensaurem Kali zieht die Smalte leicht Feuchtigkeit an und ballt sich zusammen. Je reiner das Glas, desto schöner die Farbe, ein Gehalt an Baryt erhöht dieselbe, macht sie aber indigblau. Natron, Kalk und Talkerde stimmen den Ton ins Röthliche und schwächen die Stärke der Farbe. Thonerde ist der Reinheit nicht hinderlich, wohl aber der Stärke, Eisenoxydul ertheilt der Smalte einen schwärzlich-grünen, düstern, Manganoxyd einen violetten, Nickeloxydul, Zinkoxyd, Antimonverbindungen und Kupferoxyd einen unangenehmen, violetten Ton. Es ist daher bei der Prüfung der Smalte sowohl, als auch des käuflichen Kobaltoxyduls, besonders auch auf die nachtheiligen, metallischen Beimengungen, wie Eisenoxydul, Nickeloxydul, Kupferoxyd ꝛc. Rücksicht zu nehmen. Wird bei der Behandlung mit Salzsäure nicht Alles aufgelöst, so besteht der Bodensatz aus Kieselerde und Eisenoxyd. Erzeugt Schwefelwasserstoff in der Lösung eine schwarze Fällung, so ist auf die Gegenwart von Kupfer, Blei und Wismuth zu schließen, ist der Niederschlag aber gelb, so ist derselbe Schwefelarsen, orangenroth, Schwefelantimon. Ein schwarzer Niederschlag kann aber neben jenen ersteren drei Schwefelmetallen auch diese beiden letztern enthalten, da diese durch die schwarze Farbe verdeckt werden. Arsen wird in dem Kobaltoxydul schon auf trocknem Wege durch einen knoblauchartigen Geruch erkannt. Antimon läßt sich ermitteln, indem man den durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag mit Schwefelammonium behandelt, welches beide Schwefelmetalle auflöst. Wird zu dieser Lösung Salzsäure gesetzt und dadurch ein orangefarbener Niederschlag erhalten, so war Antimon vorhanden.

Der in Schwefelammonium nicht lösliche Rückstand wird in heißer schwacher Salpetersäure gelöst, und auf Blei mit verdünnter Schwefelsäure, auf Silber mit Chlorwasserstoffsäure geprüft. Durch die erstere Säure wird etwa vorhandenes Bleiweiß gefällt und durch Salpetersäure etwa gegenwärtiges Silber als Chlorsilber niedergeschlagen; Wismuth, wenn es vorhanden ist, wird in der von jenem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit durch Ammoniak gefällt. Kupfer wird leicht durch Ammoniak angezeigt. Die Entdeckung des Nickels ergiebt sich aus Früherem. (Siehe Darstellung des Kobalts und Nickels).

Anwendung.

Die Smalte wird sowohl in der Freskomalerei, als auch in der Porzellanmalerei und Töpferei, so wie z. B. zum Bläuen der Wäsche (mit Stärke gemischt, als Waschblau, Neublau) zum Bläuen des Papiers benutzt, wodurch aber, wegen des Kieselsäuregehalts die Federn schnell stumpf werden; zum Anstrich des Holzes und Mauerwerks benutzt, denn die Smalte hat wegen ihrer Haltbarkeit vor den meisten Farben den Vorzug, da sie weder von Wasser noch von Alkalien, noch von Säuren, außer der Flußsäure, angegriffen wird; sie ist daher für alle solche Zwecke, wo es gilt, ein wohlfeiles dauerhaftes Blau zu erzeugen, zu empfehlen.

Eine gute, reine und gleichförmige Smalte kann zwar auch in der Malerei und Glasmalerei benutzt werden, aber ist für eine feine Arbeit nicht so geeignet, als Flüsse, welche mit reinem Kobaltoxydul bereitet wurden, während die Smalte für geringe Zwecke vollkommen ausreicht. Dennoch ist sie, wie erwähnt, durch das künstliche Ultramarin sehr verdrängt worden, namentlich auch in der Papierfabrikation, weil die Smalte sich nur auf eine schwierige Weise gleichmäßig vertheilen läßt, und daher ungleiche Schattirungen erzeugt.

Zaffer oder Safflor ist ein Product solcher Blaufarbenwerke, welche reine Kobalterze verarbeiten; es wird durch Mischen von geröstetem Kobalterz mit Quarzpulver erzeugt und kann als ein unreines Kobaltoxydul betrachtet werden, welches nach Zusatz von Potasche zum Färben von Glasflüssen, Bemalen von Thonwaaren, Glasuren dient. Es wird dieses Product zu dem Ende auf Mühlen gemahlen, gewaschen, geschlämmt, getrocknet und, in Fässer verpackt, in den Handel gebracht. Die Sorten sind meistens ebenso bezeichnet, wie die der Smaltefarbe, d. h. insofern auch die betreffenden Sorten dieselbe Smaltesorte liefern. — Zaffer läßt sich namentlich auch zur Darstellung reiner Kobaltverbindungen benutzen.

Thénards Blau oder Kobaltultramarin ist eine aus Thonerde und Kobaltoxydul bestehende ausgezeichnet schöne, höchst beständige, aber theure blaue Farbe, welche bei Tageslicht dem Ultramarin fast gleicht, aber bei künstlichem Licht schmutzig violett erscheint. Man stellt dieselbe dar, indem man eine Alaunlösung mit der Lösung eines Kobaltoxydulsalzes mischt und dann durch kohlensaures Natron fällt. Der aus Thonerdehydrat und Kobaltoxydulhydrat bestehende Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Noch schöner wird die Farbe erzielt, wenn man das gallertge Thonerdehydrat mit phosphorsaurem oder arsenikfaurem Kobaltoxydul mengt und das Gemenge auf 112 bis auf 125° erhitzt oder auch 16 Thl. frisch

gefälltes Thonerdehydrat mit 2 Thl. phosphorsaurem und 1 Thl. arsensaurem Kobaltoxydul innig mengt, das Gemenge austrocknet und bei allmählig gesteigerter Temperatur eine Zeitlang der Rothglühhitze aussetzt. — Die Farbe wird in der Wasser-, Oel- und Porzellanmalerei benutzt, ist aber durch das Ultramarin ebenfalls verdrängt worden.

Rinmannsgrün (Kobaltgrün) ist eine dem Kobaltultramarin entsprechende grüne Verbindung, in welcher die Thonerde durch Zinkoxyd ersetzt ist. Man stellt diese Farbe dar, indem man Zinkvitriollösung mit Kobaltoxydullösung mengt, das Gemenge mittelst kohlensauren Natrons fällt, den Niederschlag auswäscht, trocknet und glüht. Diese Farbe hat jedoch nie eine allgemeine Anwendung gefunden; da aber jetzt das Zinkweiß billiger geworden und das Kobaltoxydul in ziemlich reiner Gestalt im Handel sich findet, so sind die Bedingungen der Darstellung des Kobaltsgrün weit günstiger, als früher. Es versteht sich jedoch von selbst, daß für die Darstellung ein von fremden Metallen möglichst freies Kobaltoxydul erforderlich ist. Man benutzt für diesen Zweck das Kobaltoxydul, wie es die sächsischen Blaufarbewerke in den Handel liefern, löst dasselbe in 3 Thl. starker Salzsäure, dampft die Lösung zur Trockne, löst den Rückstand in 6 Thl. Wasser und leitet durch die Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas so lange, als noch ein Niederschlag sich bildet. Die von den ausgeschiedenen fremden Schwefelmetallen abfiltrirte Flüssigkeit wird wieder zur Trockne abgedampft und der Rückstand in so vielem Wasser gelöst, daß die Flüssigkeit 10 Thl. wiegt. 1 Liter der Lösung enthält nicht viel weniger, als 100 Gramm Kobaltoxydul.

Wird diese Lösung mit kohlensaurem Natron gefällt und das entstandene kohlensaure Kobaltoxydulhydrat, nach dem Auswaschen, noch feucht mit Zinkweiß gemischt, so soll ein röthlich violetter Brei erhalten werden, der nach dem Trocken und anhaltenden Glühen eine grüne Masse bildet, deren Farbe um so kräftiger ist, je größer die Menge der angewandten Kobaltlösung war. Die angenehmste Farbenstufe von Grün soll erhalten werden, wenn auf 9—10 Thl. Zinkweiß $1^1/_2$ G. Thl. Kobaltoxydul angewendet werden; jedoch soll die Farbennüance nicht einmal die eines lebhaften Kupfergrün, ja nicht einmal die eines grünen Ultramarins erreichen.

Phosphorsaures oder arsensaures Kobaltoxydul, welches durch Fällen der oben besagten Kobaltlösung mit phosphorsaurem Natron oder arsensaurem Kali erhalten worden ist, besitzt die Eigenschaft durch Zinkweiß die grüne Farbe, schon bei niedrigerer Temperatur, als gewöhnliches Kobaltoxydul, zu ertheilen. Die grüne Farbe soll dann endlich reiner und glänzender werden, aber noch schöner gelingen, wenn man dem Gemenge vor dem Glühen eine kleine Menge arsenige Säure hinzusetzt.

Uran.

Das Uran findet sich in der Natur ziemlich selten, hauptsächlich im Uranpecherz, im Uranocker, im Uranit, Uranglimmer und Johannit ꝛc.

Der Uranocker ist erdig weich, derb, schwefel- bis pomeranzengelb, findet sich in Böhmen und Sachsen und besteht aus Uranoxyd und Wasser ($U_2 O_3$, HO).

Das Uranpecherz oder die Pechblende findet sich nierenförmig, derb eingesprengt, bräunlich und graulich-schwarz ins Grünliche von 6,46 spec. Gew. in den Gängen des Urgebirges, namentlich im Erzgebirge, bei Schneeberg, Annaberg, Joachimsthal in Böhmen, auch in Cornwall. Es ist im Wesentlichen ein Uranoxydul-Oxyd (UO, $U_2 O_3$), enthält aber neben diesem namentlich Bleiglanz, Arsenkies, Fahlerz, Nickelerze, Wismuth ꝛc.

Ein Uranpecherz von der Grube „Tanne" zu Joachimsthal zeigte folgende Bestandtheile: 79,15 Uranoxydul-Oxyd, 6,2 Blei, 0,65 Wismuth, (Blei- und Kupfer-haltig) 3 Eisen, 1,12 Arsen, 2,8 Kalkerde, 0,45 Talkerde, 5,3 Kieselsäure, 0,36 Wasser.

Uranglimmer krystallisirt in Krystallen, deren Grundform das quadratische Oktaëder ist; er besitzt Perlmutterglanz, zeigt eine gelb- bis gras-, smaragd-, zeisiggrüne Farbe und entspricht einem spec. Gew. 3,1 — 3,3. Er ist im Wesentlichen phosphorsaures Kupferoxydul mit phosphorsaurem Uranoxyd. Die procentische Zusammensetzung eines Uranglimmers aus Cornwall ergab sich als folgende: 60,25 Uranoxyd, 15,56 Phosphorsäure, 8,44 Kupferoxyd, 15,05 Wasser. Er findet sich in Frankreich, zu Bodenmais in Baiern, Schwarzwald, Sachsen, Böhmen, Cornwall u. s. w.

Der Uranit ist ebenfalls zeisiggrün bis schwefelgelb und ein Uranglimmer, in welchem das Kupferoxyd durch Kalk vertreten ist; er kann demnach als eine Verbindung von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurem Uranoxyd betrachtet werden. Die Analysen ergaben 6,2% Kalk. Er findet sich in Sachsen und Frankreich. Nach Descloizeaux krystallisirt der gelbe (Kalk-) Uranglimmer rhombisch.

Der Johannit- oder Uranvitriol findet sich in haarförmigen smaragd- bis apfelgrünen Krystallen, sehr selten in Sachsen und ist ein schwefelsaures Uranoxydul mit etwas schwefelsaurem Kupferoxyd. Uranvitriol von Joachimthal bestand nach Lindacker aus: 20,02 SO_3; 67,72 UO, $U_2 O_3$; 5,99 CuO; 0,20 FeO; 5,59 HO.

Das Uranmetall erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von 2 Thl. grünem Uranchlorür und 1 Thl. Kalium in einem Platintiegel als ein schwarzes Pulver, welches Wasser nicht zersetzt und sich in verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwicklung löst. Nach einer neueren Methode aber erhält

man es in Metallkügelchen. Für diesen Zweck wird Natrium in einem glasirten Porzellantiegel mit trocknem Chlorkalium überdeckt und darüber mit Chlorkalium gemengtes Chloruran gebracht. Der Porzellantiegel wird in einem mit Kohlenpulver ausgeschlagenen und verschlossenen irdenen Tiegel erhitzt, bis die Einwirkung eintritt, welches durch ein Geräusch wahrzunehmen ist; alsdann wird der Tiegel sogleich in einem Gebläseofen 15—20 Minuten lang zum Hellrothglühen erhitzt. In dem kalten Tiegel findet sich eine Schlacke, welche Kügelchen von Uran enthält. Dieses ist etwas hämmerbar, hart, aber ritzbar durch Stahl. Seine Farbe ist der des Nickels oder Eisens ähnlich; an der Luft läuft es bald gelblich an, bei Rothglühhitze oxydirt es sich unter lebhaftem Erglühen. Sein spec. Gew. entspricht 18,4.

Verbindungen des Urans.

Das Uran verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Uranoxydul und Uranoxyd, außerdem ist aber noch eine Verbindung des Oxyduls mit dem Oxyd bekannt, welche in dem Uranpecherz vorkommt. Diese Verbindungen sind die mit Sicherheit gekannten Oxydationsstufen des Urans.

Das Uranoxydul (UO; in 100 Thl. 88,2 Uran und 11,2 Sauerstoff). Diese Verbindung erscheint als ein schwarzes, etwas ins Braune und Grüne übergehendes Pulver, welches sich auf verschiedenen Wegen darstellen läßt, z. B. durch Glühen des kleesauren Uranoxyds oder des mit Kohle gemengten Oxyduloxyds; ferner durch Behandlung der erhitzten höheren Oxydationsstufen, so wie auch des kleesauren Uranoxyds mit Wasserstoffgas. Sehr bequem läßt es sich erzielen, wenn zu der Auflösung von Uranoxyd-Ammoniak in Salzsäure ein Gemenge von Salmiak und Kochsalz im Ueberschuß gegeben, zur Trockne abgedampft, die Masse im bedeckten Tiegel, zuletzt bis zum Schmelzen des Kochsalzes erhitzt wird. Bei Behandlung der Masse, mit Wasser bleibt das Oxydul als schwarzes Krystallpulver zurück.

Besonders bemerkenswerth ist, daß das Uranoxydul in fein zertheiltem Zustande begierig Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, und das aus dem Oxalsäure-Salze dargestellte sogar selbstentzündlich ist. Beim Erhitzen an der Luft verglimmt es zu grünem Oxyduloxyd. Mit Wasser bildet es ein Hydrat (UO, HO), welches aus der Auflösung von Chloruran und Uranoxydulsalzen durch Fällen mit Ammoniak als röthlich braune Masse erhalten wird. Mit Säuren bildet das Uranoxydul grüne Salze, welche grüne Auflösungen geben.

Uranoxyd (U_2O_3; in 100 Thl. 83,3 Uran, 16,7 Sauerstoff) findet sich in der Natur, wie früher erwähnt, mit Wasser verbunden, im Uranocker von citrongelber Farbe und zeigt sich als Beschlag auf der Pechblende. Das

Uranoxyd ist in wasserfreiem Zustande ziegelroth, als Hydrat eigelb; jedoch läßt sich das Wasser aus dem Hydrate erst bei 300° entfernen. Man stellt das Uranoxyd dar, indem man salpetersaures Uranoxyd in gelinder Hitze zersetzt.

Wird das salpetersaure Uranoxyd in wasserfreiem Alkohol gelöst und die Lösung unterhalb der Siedhitze verdunstet, so bleibt eine orangefarbene aufgeblähte Masse, welche beim Behandeln mit Wasser Uranoxydhydrat ($U_2O_3 + HO$) mit 5,9% Wasser zurückläßt. Auch feuchtes Uranoxydulhydrat oxydirt sich an der Luft höher.

Durch Fällen der Auflösungen der Uranoxydsalze mittelst Alkalien läßt Oxydhydrat sich nicht darstellen, da das Uranoxyd die Eigenschaft besitzt, mit den starken Basen Verbindungen einzugehen, während es mit Säuren gelbe, im krystallisirten Zustande ins Grüne schillernde Uranoxydsalze bildet. Es spielt also die Rolle einer Säure und Basis.

Die Darstellung des Uranoxydes im Großen geschieht aus dem Uranpecherze auf verschiedenen Wegen.

Die Pechblende enthält in verschiedener Menge fremde Beimengungen, wie Kieselsäure, Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, Kupfer, Wismuth, Blei, Mangan, Arsenik, Antimon, Schwefel, Kalk und Talkerde, mitunter auch Selen und Vanadin.

Die Darstellung eines reinen Oxyds ist daher nicht so ganz einfach. Auf trocknem Wege läßt sich die Pechblende durch Glühen mit Salpeter aufschließen, indem man 25 Thl. der ersteren mit 32 Thl. des letzteren bei allmählig gesteigerter Hitze in einem Tiegel zusammenschmelzt und dann die Masse mit Wasser aussüßt, die Auflösung zur Trockne abdampft, die trockne Salzmasse wieder auflöst, mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, wodurch Uranoxyd nebst Kalk, Eisen-, Bleioxyd niedergeschlagen werden, von denen das erstere sich in der ammoniakalischen Flüssigkeit auflöst. Der Niederschlag wird daher nochmals mit kohlensaurem Ammoniak ausgewaschen, um sämmtliches Uranoxyd aufzulösen. Werden nun die filtrirten Flüssigkeiten abgedampft, so scheidet sich kohlensaures Uranoxyd ab, welches gewaschen, getrocknet und geglüht Uranoxyd liefert; jedoch ist dasselbe nicht ganz rein, da es namentlich auch in der Hitze in Oxyduloxyd übergeht. Auf nassem Wege stellt man sich reines Uranoxyd dar, wenn man die fein geriebene Pechblende mit mäßig verdünnter Schwefelsäure unter allmähligem Zusatz von Salpetersäure längere Zeit der Wärme aussetzt, bis sie sich in ein weißes Pulver verwandelt und zum Theil aufgelöst ist. Die überschüssige Schwefelsäure wird dann abgeraucht, die Masse mit vielem Wasser aufgeweicht, längere Zeit der Wärme ausgesetzt und die Lösung nach dem Erkalten und Absetzen des weißen Rückstandes abfiltrirt, bis ungefähr 60° erhitzt und bei

dieser Temperatur längere Zeit Schwefelwasserstoffgas hindurchgeleitet, indem man die Flüssigkeit zuletzt bis zur gewöhnlichen Temperatur erkalten läßt. Hat sich dieselbe mit dem Gase gesättigt, so läßt man sie 24 Stunden lang bedeckt stehen, dunstet alsdann das Gas in gelinder Wärme ab und trennt den Niederschlag durch Filtration, welcher Arsen, Antimon, Kupfer und noch etwas Blei nebst Wismuth enthält, während jener zuerst erhaltene aus Kieselsäure, basischem schwefelsaurem Bleioxyd und arsensaurem Wismuthoxyd besteht. Die Flüssigkeit, welche von den Schwefelmetallen abfiltrirt wurde, wird bis zum Sieden erhitzt und allmählig mit rauchender Salpetersäure versetzt, bis sie wieder rein gelb geworden ist. Alsdann wird sie durch einen Ueberschuß von Aetzammoniak gefällt, und der braun-gelbe Niederschlag abfiltrirt. Während ein Theil des Nickels, Kobalts, Zinks und der Erden aufgelöst bleibt, wird ein anderer Theil mit dem Uranoxyd und Eisenoxyd gefällt. Dieser ausgewaschene Niederschlag wird mit einer erhitzten und etwas Aetzammoniak versetzten Lösung von kohlensaurem Ammoniak übergossen und weiter erwärmt, bis das Ansehen von Eisenoxyd erscheint. Die gebildete Uranauflösung wird dann noch warm und rasch abfiltrirt und der Rückstand von uranhaltigem Eisenoxyd ausgewaschen, indem man das Waschwasser für sich auffängt. Die gelbe oder röthlich-gelb gefärbte Lösung liefert, wenn sie concentrirt genug war, beim Erkalten und nach längerer Ruhe, eine Krystallisation von reinem kohlensaurem Uranoxyd-Ammoniak, welches gesammelt und einige Male mit kaltem Wasser abgewaschen wird. Durch Glühen erhält man dann reines, dunkelgrünes Uranoxydulоxyd. Fällt man die Mutterlauge nebst dem Waschwasser vorsichtig so lange mit Schwefelammonium, als noch ein schwarzbrauner Niederschlag entsteht, welcher Kobalt, Nickel und Zink enthält, so wird aus der abfiltrirten gelben Lösung, wenn diese der Siedhitze ausgesetzt, alles Uranoxyd gefällt werden. Der reingelbe Niederschlag wird abfiltrirt und weil er milchig durch das Filtrum zu gehen pflegt, mit Salmiaklösung ausgewaschen. Nach dem Glühen hinterläßt er grünes Uranoxyduloxyd, aus welchem, mit verdünnter Salzsäure in gelinder Wärme ein Gehalt an Kalk und Talkerde ausgezogen werden kann. Aus jenem reingelben Niederschlag läßt sich auch Uranoxydul darstellen, wenn man denselben in Salzsäure löst, die Lösung mit einem Ueberschuß von reinem Salmiak und etwa ebensovielem Kochsalz versetzt, zur Trockne verdampft und bis zum Schmelzen erhitzt. — Aus der in Wasser aufgelösten Masse wird das Uranoxydul als schweres krystallinisches Pulver zurückbleiben. Soll die dem Eisenoxydhydrat chemisch verbundene beigemengte kleine Menge Uranoxyds gewonnen werden, so wird dasselbe in möglichst wenig Salzsäure aufgelöst, die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt und unter Umrühren in ein Gemenge einer Lösung

von kohlensaurem Ammoniak und Schwefelammonium getröpfelt, wodurch alles Eisen als Schwefeleisen abgeschieden, das Uranoxyd aber aufgelöst wird. Durch Kochen der Lösung wird das Uranoxyd gefällt.

Nach Keßler soll man zur Darstellung des Uranoxyds aus der Pechblende, diese in Salpetersäure lösen, in die mit Wasser verdünnte, auf 30° erwärmte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff leiten; in der vom Schwefelarsen, Schwefelkupfer und Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit, das Eisen wieder mittelst Chlor oder Salpetersäure höher oxydiren, Weinsäure zusetzen, mit Ammoniak neutralisiren, nach Zusatz von zweifach-kohlensaurem Natron, wieder rasch Schwefelwasserstoff und Kohlensäure einleiten, den Niederschlag mit einer verdünnten Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron, die mit Kohlensäure gesättigt und mit 5 SH zersetzt ist, auswaschen, die Flüssigkeit eindampfen und aus dem gerösteten Rückstand Uranoxyd gewinnen. Nach Arendt und Knop ist zur Darstellung von alkalifreiem Uranoxyd aus kohlensaurem Uranoxyd-Kali oder kohlensaurem Uranoxyd-Natron mehrmals wiederholtes Lösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak nothwendig.

Das Uranoxyd oder Urangelb des Handels, wie es für technische Zwecke benutzt wird, läßt sich nach einem Verfahren auf eine zweckmäßige Weise gewinnen, wie es auf der K. K. Silberhütte zu Joachimsthal schon seit mehren Jahren eingeführt ist. Das dort erzielte Urangelb ist eine Verbindung von Uranoxyd mit Natron, wie es gewöhnlich auf den Glashütten angewendet wird (siehe weiter unten).

Nach diesem Verfahren wird das feingepulverte Uranpecherz oder die Pechblende, mit ungefähr 14 % zerfallenem Kalk innig gemengt und das Gemenge in einem Flammenofen in Quantitäten von $^1/_2$ Centner (= 56 Pfd.) bei mäßiger Rothglühhitze calcinirt. Die im Anfange graue Beschickung wird bald braun und bei einem sehr hohen Urangehalt von gebildetem Uranoxyd-Kalk gelbbraun. Die Röstung wird etwa 5 Stunden gleichmäßig fortgesetzt, um die Entfernung des Arsens möglichst vollständig zu bewerkstelligen, welche durch einen Zusatz von Kohle befördert wird.

Das geröstete Erz wird in Partien von 50 Pfunden, in hölzernen Bottichen mit Wasser angerührt und concentrirte Schwefelsäure hinzugesetzt. Auf einen halben Centner Erz werden von dem durchschnittlichen Gehalt von 45 % Uranoxydoxydul 22 Pfd. concentrirte Schwefelsäure gerechnet. Um aber das allenfalls entstandene Uranoxydul in Oxyd zu verwandeln, ist es sehr zweckmäßig außerdem auf $^1/_2$ Centner Erz noch etwa 2 Pfd. Salpetersäure hinzuzusetzen. Die mit Schwefelsäure behandelte Masse wird nach längerem Umrühren der Ruhe überlassen. Die klare Lösung wird sodann in Bottichen an deren Boden eine Filtrirvorrichtung von grober Leinwand

angebracht ist, filtrirt, und der Rückstand mit heißem Wasser ausgewaschen. Die Waschwasser werden, anstatt Wasser, bei der Verarbeitung der nächsten Erzpartie benutzt. Die filtrirte, schön grün gefärbte, etwas saure Uranlösung wird in Bottichen mit Soda übersättigt; hierbei wird das Uranoxyd mit allen übrigen in der Lauge vorhandenen Oxyden und Erden gefällt, durch überschüssige Soda aber als kohlensaures Uranoxyd-Natron vollständig wieder aufgelöst, während die übrigen Metalloxyde größten Theils in dem Niederschlag bleiben, welcher, um das etwa zurückgebliebene Uranoxyd zu gewinnen, in Sodalösung gekocht, abfiltrirt, gewaschen wird; die gewonnene viel freie Soda enthaltende Lauge wird bei der nächsten Erzpartie verwendet. Die schön goldgelbe Lösung von kohlensaurem Uranoxyd-Natron wird in kleinen Bottichen mit Schwefelsäure neutralisirt, und wenn der Neutralisationspunkt erreicht ist, in einem kupfernen Kessel unter vorsichtigem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gekocht, wobei sich das Uranoxyd-Natron ($NaO, 2\,U_2\,O_3$) als schwerer gelber Niederschlag ausscheidet. Man bringt diesen Niederschlag von Urangelb, in leinene Spitzbeutel, wäscht, preßt aus, trocknet und zerbricht es in Stücke, wäscht nochmals mit heißem Wasser aus, um jede Spur von Glaubersalz zu entfernen; trocknet abermals und zerreibt endlich. — Aus der von Uran abfiltrirten Lauge, welche Glaubersalz enthält, wird dieses durch Abdampfen gewonnen.

Das Trocknen des Urangelbs geschieht in einer Trockenstube, auf von Holz geflochtenen Schwingen, wobei das Präparat mit Druckpapier bedeckt wird. Das in Porzellanmörsern zerriebene und gesiebte Product wird in papierne Hülsen eingestampft, jede mit 1 Pfd. Urangelb und in Kisten von 50 Pfd. in den Handel geliefert.

In mehren Jahren, auf der besagten Silberhütte, verarbeitete $27{,}65_1/_2$ Pfd. Uranpecherze mit einem durchschnittlichen Gehalt von 45% Uranoxydul, im Centner, lieferten 1208 Pfd. Urangelb; in den Rückständen blieben 96 Pfd., wovon 80 Pfd. sich noch als ausbringbar zeigten.

Der Wassergehalt des in den Handel gelieferten Präparats beträgt durchschnittlich 10%. Ist es sehr rein, so wird es beim Trocknen krystallinisch und entspricht der Zusammensetzung $NaO, 2\,U_2\,O_3 + 6\,HO$.

Nach einem anderen Verfahren wird das Urangelb auf die Weise dargestellt, daß man nach der oben angegebenen Art für die Darstellung der Uranoxyde das Uranpecherz mit Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt. Es werden zu dem Ende 100 Pfd. Uranpecherz mit 50 Pfd. Schwefelsäure und etwas Wasser, in einem bleiernen Kessel, zu einem Brei angerührt und der Masse wird Salpetersäure bis zur vollständigen Oxydation hinzugefügt; etwa 12—14 Pfd. von 1,4 spec. Gew. Die Masse, welche sich stark erhitzt, wird beim Erkalten fest. Man stößt sie aus dem Kessel, erhitzt sie in einer eisernen

Schale unter Umrühren, bis Dämpfe von Schwefelsäure austreten, und laugt sie noch heiß aus. Die Lauge läßt man in einem dünnen Strahle in eine auf 60° erwärmte Lösung von 1 Thl. Soda in 100 Thl. Wasser fließen, bis nur noch schwach alkalische Reaction stattfindet. Man filtrirt die entstandene Lösung und kocht sie, wodurch die in dem doppeltkohlensauren Natron löslichen Salze (Kalk- und Talkerde, Kupfer) abgeschieden werden; dann neutralisirt man die von dem Niederschlage getrennte Flüssigkeit mit Schwefelsäure oder Salzsäure, welche Uranoxyd-Natron fällen.

Aus der ersten Methode, welche für die Darstellung der Uranoxyde angegeben wurde, erhellt, daß auch nach diesen beiden Verfahrungsarten unter Anwendung von kohlensaurem Ammoniak, anstatt der Soda, Uranoxyd-Ammoniak für die Darstellung anderer Uranverbindungen erhalten werden kann.

Anwendung.

Man benutzt das Uranoxyd, namentlich aber Verbindungen desselben, hauptsächlich das Urangelb, entweder Uranoxyd-Natron oder auch wohl Uranoxyd-Kali in der Porzellanmalerei zur Darstellung einer schönen gelben Farbe, auf der Glasur, so wie zur Erzeugung eines grünlich-gelben Glases in den Glashütten. Durch das reine Uranoxyd werden nämlich Glasflüsse grünlich-gelb, etwas grünlich-schillernd gefärbt und auf diese Weise gefärbtes Glas war bekanntlich vor einigen Jahren sehr beliebt. Meistens wird zur Darstellung eines solchen Glases, das auf die angegebene Weise erhaltene Uranoxyd-Natron benutzt, wiewohl im Handel für diesen Zweck auch Urangelbsorten vorkommen, welche bei übrigens gleicher Zusammensetzung anstatt des Natrons, Kali enthalten; jedoch sollen diese Sorten weit größere Antheile von fremden Metalloxyden enthalten, als das zu Joachimsthal dargestellte. Der Natrongehalt kann an der Stelle eines gleich großen Kaligehalts der Glasfärbung einen Nachtheil bringen. Hinsichtlich der fremden Beimengungen oder vielmehr der Reinheit des Urangelbs mag bemerkt werden, daß deren verschiedener Nachweis aus der für die Darstellung angegebenen Methode, so wie aus früher und später angeführten Erkennungsmitteln erhellt.*)

Uranoxydul-Oxyd. (Grünes Uranoxyd) (UO, U_2O_3; in 100 Thl.

*) Anmerkung. Das Joachimsthaler Urangelb hat von Seite der Glasfabrikanten wegen seiner schönen und reinen Farbe in Gläsern vielfach Anerkennung gefunden. — Das Pfund Urangelb wurde früher zu 10 fl. C. M., im Jahre 1852 zu 20 fl. C. M. verkauft und der Preis für den Centner Erz auf 280 fl. festgesetzt. Wahrscheinlich sind jedoch die Preise jetzt geringer.

84,94 Uran, 15,09 Sauerstoff oder 32,07 Uranoxydul und 67,93 Uranoxyd) kommt in der Natur, wie erwähnt, als Uranpecherz vor und wird aus diesem auf angegebene Weise dargestellt. In fein zertheiltem Zustande sieht es olivengrün, sonst mehr schwarz aus. Von starker Schwefelsäure und Salzsäure wird es unter Mitwirkung der Wärme aufgenommen. Seine leichte Entstehung aus dem Uranoxydul ist früher erwähnt worden.

Das Uranoxydul-Oxyd, so wie das Uranoxydul, desgleichen die reine geglühte und zermahlene Pechblende geben eine äußerst feuerbeständige schwarze Farbe und daher werden diese Oxyde auf Porzellan (siehe daselbst) unter der Glasur aufgetragen. — Auch bei quantitativen chemischen Untersuchungen benutzt man das Uranoxydul-Oxyd, um daraus die Menge des Urans zu berechnen. — 100 Thl. Uranoxydul-Oxyd entsprechen 96,22 Oxydul und 101,9 Oxyd.

Außer den hier aufgeführten Oxyden sollen muthmaßlich noch ein Unteroxyd (U_4 O_3 und ein schwarzes Oxyd (U_4 O_5) existiren.

Erkennung der Uranoxyde.

Die Uranverbindungen färben die Phosphorsalzperle in der äußeren Flamme gelb, die Färbung wird aber während des Abkühlens gelbgrün, in der innern Flamme ist die Färbung schön grün, die beim Erkalten noch schöner hervortritt. Das Oxydul wird aus seinen grünen Salzlösungen durch Kalihydrat als braunes Uranoxydulhydrat gefällt. Kohlensaure Alkalien fällen grün, der Niederschlag löst sich aber im Ueberschuß des Fällungsmittels mit gelber Farbe auf; phosphorsaures Natron fällt ebenfalls grün, gelbes Blutlaugensalz hellbraun, Schwefelammonium schwarz. In den Uranoxydlösungen bringen Kali und Ammoniak, so wie auch kohlensaures Kali oder Natron gelbe Fällungen hervor. Cyankalium fällt ebenfalls gelb, oxalsaures Kali desgleichen, und ebenso phosphorsaures Natron; gelbes Blutlaugensalz erzeugt einen braunrothen Niederschlag. Schwefelammonium fällt schwarzbraun, Schwefelwasserstoff färbt die Lösung grün, indem das Uranoxyd zu Uranoxydul reducirt wird.

Uranoxydul-Oxyd wird aus seinen Lösungen (z. B. in Schwefelsäure) durch Ammoniak schwarzbraun. Durch einfach-kohlensaures Kali schmutzig-grünlich, durch phosphorsaures Natron bei nicht zu viel freier Säure schmutzig, grünlich-weiß gefällt. Gelbes Blutlaugensalz erzeugt eine rothbraune Füllung. Schwefelammonium fällt schwarz, Schwefelwasserstoffgas fällt nicht.

Verbindungen des Urans mit Schwefel und Chlor.

Daß Schwefel und Uran sich verbinden, haben wir eben bei den Erkennungsmitteln gehört, beide Elemente vereinigen sich auch in höherer Temperatur. Dagegen bildet Uranoxydul-Oxyd mit dem Schwefel kein Schwefeluran und ebensowenig, wenn dasselbe in einem Strom von Schwefelwasserstoff geglüht wird. — Das aus der Auflösung eines Uransalzes mittelst Schwefelammonium erhaltenes Schwefeluran wird sehr leicht an der Luft zersetzt.

Das Uranchlorür oder Chloruran (UCl; in 100 Thl. 62,86 Uran und 37,14 Chlor) ist deshalb erwähnenswerth, da es zur Darstellung des Uranmetalls dient. Um es zu erhalten, erhitzt man ein inniges Gemenge, aus Uranoxydul oder Oxyduloxyd und $^1/_8$ Kohle in einer Glasröhre aus strengflüssigem Glase in einem Strome trocknen Chlorgases. Das unter Bildung von Kohlenoxydgas und Kohlensäuregas entstehende Chloruran verflüchtigt sich zum Theil in rothen Dämpfen, die sich dicht unter dem Gemenge zu schwarz-grünen metallglänzenden Oktaëdern verdichten; zum Theil findet es sich nach Beendigung des Prozesses an der Stelle, selbst wo das Gemenge lag, als eine an der Oberfläche krystallisirte feste Masse. — Die Verbindung ist im höchsten Grade zerfließlich und muß daher, um sie aufzubewahren, in ein vollkommen ausgetrocknetes erwärmtes Gefäß gebracht werden.

Sauerstoffsalze der Uranoxyde. Das Verhalten der Uranoxydul- und Oxydsalze, so wie deren Farbe sind schon früher berührt worden. Es mag hier nur noch erwähnt werden, daß die löslichen Uran-Oxydsalze blaues Lackmuspapier weinroth färben, und daß sie zusammenziehend schmecken; flüchtige Säuren in höherer Temperatur entlassen, daß mehre derselben, so wie auch einige Doppelsalze leicht krystallisiren. Einige Uransalze mögen hier angeführt werden.

Schwefelsaures Uranoxydul (UO, SO_3) findet sich in wasserhaltigem Zustande in dem erwähnten Johannit oder Uranvitriol der Natur. Künstlich dargestellt, erhält man dieses Salz durch Auflösen von Uranoxydul, in heißer concentrirter Schwefelsäure oder Uranoxydulhydrat in verdünnter Schwefelsäure. — Die grüne Auflösung giebt beim Verdampfen grün-prismatische Krystalle des neutralen Salzes, welches luftbeständig ist, beim Erhitzen nur langsam das Wasser entläßt, in höherer Temperatur aber auch Schwefelsäure, indem gelbes Oxydsalz zurückbleibt, welches durch anhaltendes Glühen in Oxyduloxyd verwandelt wird. Die Angaben über die Zusammensetzung sind abweichend; nach Einigen enthält das Salz 4 M.-G. Wasser und besteht in 100 Thl. aus 47,2 Uranoxydul, 27,8 Schwefelsäure

und 25,0 Wasser, nach Andern 2 M.-G. Wasser und ist zusammengesetzt aus 54,0 Uranoxydul, 31,7 Schwefelsäure, 14,3 Wasser.

Schwefelsaures Uranoxydul-Oxyd ($UO, SO_3 + U_2O_3, SO_3$) ist eine hellgrüne in Wasser lösliche Salzmasse, welche durch Erhitzen des Oxyduloxyds mit starker Schwefelsäure und Verdampfen erhalten wird.

Schwefelsaures Uranoxyd wird erhalten, wenn Uranoxyduloxyd unter Zusatz von Salpetersäure behandelt, und die Lösung bis zur Syrupdicke eingedampft wird. Es bildet gelbe, leicht verwitternde Krystalle, welche sich in wenig Wasser lösen. Die Zusammensetzung entspricht U_2O_3, SO_3 mit 3, nach Andern $3^1/_2$ M.-G. Wasser, nach Andern ist die Zusammensetzung $U_2O_3, 2 SO_3 + 7 HO$ oder auch sogar $U_2O_3, 3 SO_3$. — Von jenen 7 M.-G. Wasser sollen 3 M.-G. verloren gehen. Das schwefelsaure Uranoxyd bildet mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniak Doppelsalze.

Salpetersaures Uranoxyd (U_2O_3, NO_5) wird durch Behandlung des Uranpecherzes mit Salpetersäure erhalten*). Die dadurch entstandene Auflösung wird zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wird mit Wasser ausgezogen, die abfiltrirte grüne Auflösung eingedampft, welche eine krystallinische Masse von noch unreinem salpetersauren Uranoxyd darstellt. Nach dem Umkrystallisiren, Lösen in Aether und freiwilliger Verdunstung des Letzteren, abermaligem Lösen der Krystalle in heißem Wasser erhält man aus der heißen Lösung schöne gelbe Krystalle von salpetersaurem Uranoxyd, etwas grünlich schillernd, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind, in ihrem Krystallwasser schmilzen, in trockner Luft verwittern, und der Zusammensetzung $U_2O_3, NO_5 + 6 HO$ entsprechen, und aus 57,1 Uranoxyd, 21,4 Salpetersäure, 21,5 Wasser bestehen. Sie gehören dem rhombischen Systeme an.

Das salpetersaure Uranoxyd bildet kein Doppelsalz).

Mit der Phosphorsäure bildet das Uranoxyd verschiedene Salze; auch existirt ein phosphorsaures Uranoxydul. — In der Natur findet sich phosphorsaures Uranoxyd in Verbindung mit phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurem Kupferoxyd, wie dies bereits zu Anfange erwähnt worden ist. Die übrigen Uransalze müssen hier übergangen werden.

---

*) Anmerkung. Es giebt jedoch noch andere Methoden zur Darstellung des salpetersauren Uranoxyds, indem man z. B. das Mineral, zuerst mit Salzsäure behandelt, dann getrocknet, mit Kohlen glüht, abermals mit Salzsäure behandelt, dann geröstet und nun erst mit Salpetersäure behandelt, in die Lösung Schwefelwasserstoff leitet, und dann krystallisiren läßt und reinigt &c.; aber eine weitere Ausführlichkeit geht über den vorliegenden Zweck hinaus.

Kupfer.

Dieses Metall ist, wie frühere Schriftsteller berichten, schon seit den ältesten Zeiten bekannt gewesen und von den Alten zu Waffen benutzt worden. Schon die Israeliten sollen mit dem Verarbeiten des Kupfers vertraut gewesen sein. Die Griechen und Römer bezogen ihr Kupfer hauptsächlich von der Insel Cypern und nannten es cyprisches Erz (aes cyprium), woraus die lateinische Benennung „cuprum“ für Kupfer entstanden ist. Die erste Entdeckung des Kupfers soll jedoch von den Griechen einer anderen Gegend, nämlich Chalcis auf Euböa zugeschrieben worden sein.

Das Kupfer ist ohne Zweifel eins der verbreitetesten Metalle und findet sich sowohl gediegen, als auch in Verbindung mit Schwefel und Sauerstoff, so wie mit Säuren vereinigt; in diesen verschiedenen Verbindungen als Kupfererz findet es sich indessen ungleich häufiger, als in gediegenem Zustande. Die wichtigsten Kupfererze sind: Kupferglanz, Kupferkies, Rothkupfererz, Kupferlasur, Malachit, Kupfervitriol, Schwarzkupfererz ꝛc.; außerdem giebt es noch andere seltene.

Gediegen-Kupfer findet sich sowohl krystallisirt in Formen des regulären Systems, in Würfeln, Oktaëdern, Zwölfflächnern und Abänderungen derselben, als auch in ästigen, zackigen, baumförmigen Gruppen, plattenförmig angeflogen, derb, eingesprengt, drahtförmig ꝛc.; kupferroth, auch braun und gelb angelaufen, metallglänzend mit einem spec. Gew. von 8,4—8,9. Es enthält mitunter etwas Eisen und Gold, so wurden z. B. in einem gediegenen Kupfer von Catharinenburg in Sibirien neben 99,80% Kupfer, 0,20 Eisen und Gold gefunden. Ein ausgezeichneter Fundort ist der obengenannte; besonders verbreitet ist es aber an den Ufern des Ontanogon und Obernsees in Nordamerika, wo es sich in beträchtlichen 16—22 Ctr. schweren Massen auf der Erdoberfläche findet; häufig mit Gediegen-Silber. In Deutschland findet man es nur sparsam, im Nassauischen, Siegen'schen, im Rammelsberg, bei Kamsdorf, bei Kupferberg in Schlesien, Zwickau, im Mansfeld'schen u. s. w. Ferner kommt es auch in Ungarn, Cornwall, auf den Faröern, in China und Japan vor. Das Kupfer soll neben dem Silber auch im Meerwasser vorkommen.

Kupferglanz (Cu_2S) findet sich in geraden rhombischen Säulen, häufiger aber in blättrigen Massen, derb knollig und eingesprengt, von blei- bis eisengrauer Farbe, bisweilen bunt angelaufen, in Gängen des Ur- und Uebergangsgebirges, im Siegen'schen, bei Frankenberg im Kurhessischen, Saalfeld, Kupferberg, Freiberg, Ungarn, Nordamerika ꝛc. Dieses Erz ist in reinem Zustande leicht schmelzbar und besitzt ein spec. Gew. von 5,5—5,8; häufig ist es jedoch mit Schwefeleisen gemengt. Es ist zwar nicht so sehr

verbreitet, wie andere Schwefelverbindungen dieses Metalles, aber wegen seines Reichthums an Kupfer sehr werthvoll, denn die procentische Zusammensetzung entspricht 79,5 Kupfer, 19,0 Schwefel, 0,75 Eisen, 1,0 Kieselerde (aus dem Siegenschen). — Ein sibirisches Erz zeigt eine ähnliche Zusammensetzung.

Buntkupfererz (oktaëderischer Kupferkies) kommt häufiger vor, als der Kupferglanz und findet sich in regelmäßigen Oktaëdern mit abgestumpften Ecken, auch derb und eingesprengt, kupferroth bis tombakbraun, violett, blau und grün anlaufend, bei Saalfeld, im Siegen'schen, Freiberg, Schlesien, Schweden, England 2c.; meistens in Begleitung von anderen Kupfererzen. Sein spec. Gew. entspricht 5,0. Die durchschnittliche Zusammensetzung, welche in Folge von Beimengungen (Kupferoxyd oder Kupferkies) und des wechselnden Eisengehalts etwas schwankend ist, entspricht 36,76 Kupfer, 28,23 Schwefel, 14,84 Eisen ($3\ Cu_2S,\ Fe_2\ S_3$).

Kupferkies (gelbes Kupfererz) ist eins der geschätztesten und häufigsten Kupfererze, welches sehr reines Kupfer liefert und gewöhnlich in großen Massen vorkommt. Es tritt in quadratischen Oktaëdern mit Abstumpfung der Ecken, häufiger aber derb oder eingesprengt, kugelig oder knollig auf; besitzt eine messinggelbe, ins Goldgelbe übergehende Farbe und ist häufig bunt angelaufen. Sein spec. Gew. entspricht 4,1 — 4,3 und die procentische Zusammensetzung 34,40 Kupfer, 30,47 Eisen, 35,87 Schwefel, 0,27 Quarzsand (vom Ramberg) oder auch 30,0 Kupfer, 35,16 Schwefel, 32,20 Eisen, 2,64 Kieselerde, (von Cornwall). Die Formel entspricht nach der ersteren Analyse $Cu_2S, Fe_2\ S_3$, nach der zweiten CuS, FeS.

Der Kupferkies findet sich sowohl in Ur- und Uebergangs- als auch in älteren Flötzgebirgen, theils in Gängen, theils in großen Nestern und Lagern; die größten Massen finden sich im Rammelsberg am Harz, in Norwegen und Schweden; ausgezeichnete Krystalle bei Freiberg und Klausthal, in Cornwall 2c. Ferner kommt der Kupferkies vor, im Hanauschen, Nassau'schen, am Schwarzwald, in Thüringen, Steiermark, Tyrol, Schlesien, Schottland, Frankreich, Sibirien u. s. w.

Fahlerz (tetraëdrischer Kupferglanz) findet sich in Halbachtflächnern, häufiger derb und eingesprengt stahlgrau bis eisenschwarz, von 4,79 — 5,1 spec. Gew. Man unterscheidet verschiedene Fahlerze, nämlich Antimon- und Arsenikfahlerz. Die Zusammensetzung ist daher wechselnd. Sie bestehen im Allgemeinen aus Verbindungen von Halb-Schwefelkupfer mit Schwefeleisen und Schwefeleisen mit Schwefelarsen oder Schwefelantimon. Ein Freiberger Arsenikfahlerz zeigte sich zusammengesetzt aus: 52,50 Kupfer, 10,00 Schwefel, 15,60 Arsen, 27,5 Eisen, 1,50 Antimon, 0,50 Silber; ein anderes eben-

daher enthielt 38,63 Kupfer, 26,33 Schwefel, 16,52 Antimon, 7,21 Arsen, 4,89 Eisen, 2,36 Zink, 2,37 Silber.

Hauptfundorte sind: Clausthal, Dillenburg, Ungarn, Tyrol, Sachsen, Cornwall &c.

Rothkupfererz (Kupferoxydul Cu_2O) kommt in regelmäßigen Oktaëdern, Würfeln und deren Abänderungen, ferner haarförmig, blätterig, angeflogen, derb und eingesprengt von carminrother, kirschrother bis bleigrauer Farbe vor; entspricht einem spec. Gew. von 5,7 — 6,0 und der Zusammensetzung von 88,5 Kupfer und 11,5 Sauerstoff; findet sich krystallisirt bei Catharinenburg, Cornwall, bei Lyon, Ungarn, am Schwarzwald, haarförmig bei Rheinbreitbach. Ferner kommt dieses Erz im Siegen'schen, am Westerwald, Spanien, Peru, Chili und Nordamerika vor.

Schwarzkupfererz findet sich stahlgrau bis schwarz, derb krystallinisch am Obernsee in Nordamerika, wo früher Massen von 40 — 50,000 Pfd. gewonnen sind. Es ist Kupferoxyd (CuO) und besteht aus 79,86 Kupfer und 20,13 Sauerstoff.

Kupferlasur ist eine Verbindung von kohlensaurem Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat ($2\,CuO\,CO_2 + CuO, HO$; in 100 Thl. 68,5 Kupferoxyd, 25,0 Kohlensäure, 6,5 Wasser), welche sich durch ihre lasurblaue Farbe auszeichnet, durchsichtig bis durchscheinend ist und Glasglanz besitzt. Das spec. Gew. entspricht 3,83 — 3,9. Sie findet sich krystallisirt, häufig aber derb, kugelig, nierenförmig, tropfsteinartig und erdig angeflogen. Die Grundform der krystallisirten Lasur ist die schiefrhombische Säule, welche sich jedoch häufig mit Abstumpfungen findet. Die schönsten Krystalle dieses Erzes kommen zu Chessy bei Lyon in buntem Sandstein und auch bei Dillenberg vor; jedoch findet sie sich auch krystallisirt in Ungarn und bei Kamsdorf in Thüringen. Strahlig findet sich die Lasur am Schwarzwald, und in Ungarn, als Anflug in Tyrol, Saalfeld in Thüringen; auch in Schottland, England, Sibirien, Nordamerika findet sich ebenfalls Lasur.

Malachit ist ebenfalls eine Verbindung von kohlensaurem Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat ($Cu, CO_2 + CuO, HO$; in 100 Thl. 72,2 Kupferoxyd, 18,5 Kohlensäure, 9,3 Wasser), welche sich durch ihre smaragdgrüne ins Spangrüne übergehende Farbe auszeichnet, Glas- bis Perlmutterglanz zeigt und einem spec. Gew. von 3,67 — 4,0 entspricht. Die Grundform des krystallisirten Malachits ist die schiefe rhombische Säule; jedoch kommt dieses Mineral selten krystallisirt vor, dagegen häufiger in blättrigen und strahligen Massen, nadel- und haarförmigen Büscheln, so wie in derber und dichter Form und zwar nierenförmig oder knollig von krummschaliger Absonderung, seltener erdig. Der dichte Malachit findet sich vorzüglich in Sibirien; der faserige sammetglänzende herrlich auf Herrensegen am Schwarzwald, bei

Chessy, im Siegen'schen, Ungarn 2c., und der meist durch Eisen etwas verunreinigte, unter dem Namen Kupfergrün bekannte, erdige im Würtenbergischen, Tyrol, Schlesien 2c.; außerdem liefern das Dillenburgische, der Harz, Thüringen ebenfalls Malachit.

Ferner ist als Gesteinsart, welche ebenfalls auf Kupfer benutzt wird, der Kupferschiefer zu erwähnen. Derselbe ist ein Gemenge von erdpechartigen Theilen, Thon und Kalkstein, durchdrungen von Kupferkies, silberhaltigem Bleiglanz, Schwefeleisen und anderen Schwefelmetallen. Er ist ein bläulich- oder bräunlich-schwarzer Mergelschiefer von ausgezeichnetem schiefrigem Gefüge, unebenem, feinkörnigem, muscheligem Bruch; er findet sich auf älterm Sandsteine mit Granit, Grauwacke, namentlich im Mansfeldschen, Thüringen, Kurhessen 2c. — Seine Mächtigkeit ist in der Regel von 1—3 Fuß. Gewöhnlich lagert er in Begleitung des Zechsteins in der Regel auf dem Todtliegenden.

Als minderwichtige Kupfererze sind folgende anzuführen: die Kupferschwärze, ein Gemenge von Kupferoxyd, Eisenoxyd und Manganoxyd, von bräunlich-schwarzer Farbe, derb, zerreiblich, etwas abfärbend, in Gesellschaft anderer Kupfererze. Phosphorsaures Kupferoxyd (Libethenit) Euchroit (arsensaures Kupferoxyd), Atakamit (Chlorkupfer), Kupferschaum u. s. w. — Der Kupfervitriol ist ein neueres Erzeugniß und es wird dieses bei den Kupferoxydsalzen Erwähnung finden.

Was die Anwendung der hier besprochenen Kupfererze anbetrifft, so können die sämmtlichen ausführlicher besprochenen zu Kupfer verschmolzen werden. Die wichtigsten für die Kupfergewinnung sind aber Kupferkies, Buntkupfererz und Rothkupfererz, dennoch sind auch Malachit und Lasur, wegen des bedeutenden Prozentgehalts an Metall und der leichten Bearbeitung, wichtige Kupfererze. Der Malachit wird jedoch nicht allein auf Kupfer bearbeitet, sondern ist auch für Schmuckartikel sehr gesucht, z. B. für Armbänder, Broschen, Tischplatten und dergleichen mehr. Schön geebnet und polirt, macht die grüne herrlich gezeichnete Fläche einen angenehmen Eindruck auf das Auge.

Vom Kupferschiefer werden die metallreicheern Schichten auf Kupfer bearbeitet; manche derselben enthalten im Centner 5—10 Pfd. Kupfer. 48 Centner Mansfelder Schiefer liefern von 40—220 Pfd. Kupfer; der Centner Kupfer enthält 6—12, höchstens 24 Loth Silber.

Das reine metallische Kupfer besitzt eine schöne rothe Farbe, ist biegsam und dehnbar, läßt sich zu sehr dünnen Platten ausschlagen und sehr feinen Drähten ausziehen. Sein spec. Gew. wechselt je nach der fabrikmäßigen Darstellung, zwischen 8,5—8,95. Das geschmolzene Metall entspricht einem spec. Gew. von 8,89—8,91, ungeglühtes Kupfer und geglühtes Kupfer

8,93; ausgeflachte Platten 8,95. Der Schmelzpunkt liegt nach Einigen bei 1090, nach Anderen bei 1173°. Das geschmolzene Kupfer wird nach dem Erkalten blasig. Das Metall nimmt nämlich beim Schmelzen Sauerstoff auf, kurz vor dem Erstarren fängt dann dieses Gas an, zu entweichen. Da aber nun beim Eintreten der Erstarrung die Gasentwickelung noch nicht vorüber ist, so erhält das Kupfer dadurch ein blasiges Ansehen. Läßt man größere Massen des geschmolzenen Kupfers erstarren, so hört man sogar das Zischen des Gases und Gasblasen reißen Theilchen des Metalles in die Höhe, so daß dadurch ein Spritzen oder Spratzen veranlaßt wird. Die Hüttenleute pflegen daher die in die Höhe geschleuderten, zu runden Körnchen erstarrten Metalltheilchen Spritzkupfer zu nennen.

Das spritzende Kupfer ist spröde von einem Gehalt an Kupferoxydul, womit sich bei mäßigem Erhitzen an der Luft das Kupfer stets bedeckt.

Läßt man das Kupfer an der Luft bei sehr hoher Temperatur ins Sieden gerathen, so stößt es Dämpfe aus, welche zu kleinen Kügelchen verdichtet werden, auf deren Oberfläche sich ebenfalls ein Ueberzug von Oxydul zeigt. Jedoch ist die Verwandtschaft des Kupfers zum Sauerstoff weit geringer als die des Eisens, denn es zersetzt selbst in der Glühhitze das Wasser nicht, und eben so wenig, wenn dieses eine Säure enthält. Trockener Luft ausgesetzt, bleibt das Metall unverändert, aber in gewöhnlicher feuchter Luft überzieht es sich, unter Mitwirkung der darin enthaltenen Kohlensäure, mit Grünspan (basisch kohlensaurem Kupferoxyd). Leitet man über weißglühendes Kupfer einen Strom von Wasserdampf, so tritt eine Zersetzung des Letzteren ein, indem sich unter Bildung von Kupferoxyd, Wasserstoffgas entwickelt; Rothglühhitze bewirkt indessen diese Zersetzung nicht. — Fein zertheiltes Kupfer brennt wie Zunder, und setzt man es einem Strom Sauerstoffgas aus, so verbrennt es mit einer schönen grünen Flamme. Läßt man große Mengen geschmolzenen Metalles erkalten, so erhält man Krystalle von rhomboidaler Form, aber durch galvanische Einwirkung oder durch Phosphor auf eine Eisenplatte niedergeschlagen, erhält man Oktaëder. — Das in dem Avanturinglase schön blaßrothe krystallinisch schimmernde Pulver zeigte sich unter dem Mikroskop aus den schönsten glänzendsten oktaëderischen Krystallen, meist 6 seitigen Tafeln bestehend.

Das Kupfer löst sich unter Entwickelung von Stickoxydgas in Salpetersäure, in Schwefelsäure beim Kochen unter Entwickelung von schwefliger Säure und Bildung von schwefelsaurem Kupferoxyd; verdünnte Schwefelsäure zeigt indessen keine Einwirkung.

Um reines Kupfer darzustellen, braucht man nur das Oxyd unter Rothglühhitze in einer schwer schmelzbaren Glasröhre einem Strom von Wasserstoffgas auszusetzen, oder ein Gemenge von 5 Thl. Chlorkupfer, 6 Thl.

trocknem kohlensauren Natrons und Salmiak zu glühen; man erhält dann nach dem Auswaschen, wie auch nach der ersteren Methode, das Kupfer in feinzertheiltem Zustande; ebenso auch durch Kochen einer starken Kupfervitriollösung mit reinem destillirten Zink, mäßiges Erwärmen des Niederschlags mit verdünnter Schwefelsäure, Auswaschen mit Wasser, Auspressen zwischen Fließpapier und schnelles Trocknen unterhalb 75⁰, am besten in einem Strom von Wasserstoffgas. In zarten Flittern scheidet sich das Kupfer aus, wenn man eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd mit phosphorsaurer Säure vermischt. Will man das im Handel vorkommende Kupfer, welches für die meisten auch chemischen Zwecke hinreichend rein ist, noch reiner erhalten, so schmelzt man es mit etwas Salpeter um; soll aber das von dem Gewinnungsprozeß herrührende Blei entfernt werden, so löst man dasselbe in Schwefelsäure auf, verdünnt die Lösung, wobei sich schwefelsaures Bleioxyd ausscheidet und stellt dann Eisenplatten nach dem Filtriren in die blaue Flüssigkeit ein. Das Kupfer wird sich auf der Eisenplatte niederschlagen und kann gesammelt und mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, um etwaige Eisentheilchen zu entfernen, alsdann mit Wasser ausgewaschen, getrocknet unter einer Decke von bleifreiem Glase oder Borax zusammengeschmolzen werden. — Fällt man aus einer Lösung von Kupfervitriol durch Eisen oder Zink das metallische Kupfer, so erhält man dieses, wenn es auf die eben angegebene Weise verschmolzen wird, sehr rein; vorzugsweise rein ist aber das aus einer Kupfervitriollösung auf galvanischem Wege niedergeschlagene Metall.

Für die Darstellung des Kupfers im Großen ist die Gewinnungsmethode oder das Ausbringen desselben aus seinen Erzen, je nach deren Beschaffenheit, eine verschiedene und richtet sich im Allgemeinen darnach, ob die Erze sauerstoffhaltige (ockerige) oder schwefelhaltige (kiesige) sind. Die ersteren Erze, welche Rothkupfererz (Kupferoxydul) und die kohlensauren Kupferoxyde (Kupferlasur und Malachit) umfassen, werden durch einen einfachen reducirenden Schmelzprozeß (Reductionsarbeit) in metallisches Kupfer umgewandelt. In Europa werden jedoch diese ockerigen Kupfererze wenig, sondern hauptsächlich nur zu Chessy in Frankreich und auf einigen russischen Hüttenwerken verarbeitet. Dagegen ist die Verarbeitung der kiesigen oder schwefelhaltigen (des Kupferkieses, der Buntkupfererze, Fahlerze ꝛc.) Erze allgemein verbreitet und das Ausbringen des Kupfers aus denselben zerfällt in zwei Hauptoperationen; nämlich in die Röst- oder Oxydationsarbeit und in die Reductionsarbeit. Die Darstellung des Kupfers aus diesen Erzen ist ungleich schwieriger, als die aus den ockerigen Erzen und namentlich dann, wenn dieselben viele Beimengungen anderer Erze enthalten, z. B. Schwefelkies, Arsenkies, Zinkblende, Kobalt- und Nickelerze,

von denen sie durch eine mechanische Aufbereitung nicht getrennt werden können. Am umständlichsten ist aber dann diese Gewinnungsmethode, wenn die Erze, wie es bei den Fahlerzen der Fall ist, einen Silbergehalt, welcher die Scheidungskosten lohnt, mit sich führen.

Jedenfalls ist nun das Ausbringen der kiesigen Erze als das häufiger ausgeführte und verwickeltere am wichtigsten, und es mag daher dieses Verfahren hier zunächst besprochen werden. Die kiesigen Erze werden unter allen Umständen zunächst einer Röstung unterworfen, um einen Theil ihres Schwefelgehaltes, und im Fall viel Arsen und Antimon vorhanden sind, diese als oxydirte flüchtige Verbindungen zu entfernen, als auch einen Theil des Eisens zu oxydiren, damit das gebildete Eisenoxyd in die durch die vorhandene Gebirgsart gebildete Schlacke eingeht, wenn das geröstete Erz einer weiteren Schmelzung unterworfen wird. Das bei der Schmelzung unverändert gebliebene Schwefelmetall, bildet neben der Schlacke einen Stein (Kupferstein), in welchem sich der ganze Kupfergehalt der Erze als Schwefelverbindung mit Schwefeleisen und häufig noch andere verunreinigende Metalle vorfinden. Dieser Kupferstein (s. d. weiter unten) wird nun abermals einer weiteren Röstung unterworfen, bis der darin enthaltene Schwefel fast gänzlich entfernt worden ist. Der abgeröstete Kupferstein, eine oxydirte Metallmasse besteht größtentheils aus Kupferoxydul mit etwas metallischem Kupfer und verschiedenen schwefelsauren Salzen, so wie aus unabgerösteten Schwefelmetallen. Das Vorhandensein des metallischen Kupfers und Kupferoxyduls rührt von der Einwirkung der schwefligen Säure, welche sich beim Rösten entwickelt, auf das gebildete Kupferoxyd her, indem jene reducirend wirkt. Er ist also ein kupferreiches Hüttenproduct und wäre der größere Theil des Kupfers etwa in Oxyd umgewandelt, so tauscht dieses mit dem vorhandenen Schwefeleisen den Sauerstoff gegen den Schwefel des vorhandenen Schwefeleisens aus, und das so gebildete Eisenoxydul geht in die Schlacke ein. Der geröstete Kupferstein wird dann zu sogenanntem Schwarzkupfer umgeschmolzen, wobei für kieselerdehaltige Schlacke gesorgt werden muß, welche die Oxyde des Eisens und anderer beigemengter Metalle aufnehmen kann. Die größere Verwandtschaft des Eisenoxyds zu der Kieselsäure bedingt hierbei, daß die Schlacke vom Kupferoxydul nur wenig aufnimmt, indem das Eisenoxydul die Kupferverbindung verhindert, an Kieselsäure zu treten. Aus dem gewonnenen Schwarzkupfer erhält man endlich ein schmiedbares Kupfer durch Umschmelzen, bei welchem dem Kupferoxydul Gelegenheit zur Reduction gegeben wird. Um aber dem Leser ein etwas genaueres Bild von dem Zugutemachen der Kupfererze vorzuführen, mag hier der Gewinnungsprozeß des Kupfers zunächst aus den kiesigen Erzen, alsdann aus den ockerigen und endlich die Darstellung des Cementkupfers (Fällung des metallischen Kupfers

aus kupfervitriolhaltigen Wassern, durch metallisches Eisen) specieller beleuchtet werden. Das Ausbringen des Kupfers aus schwefelhaltigen Erzen geschieht nach zweierlei Methoden, entweder durch den Schachtofen- oder durch den Flammenofenprozeß. Die erstere Methode ist die älteste und war bis jetzt auf dem europäischen Festlande die gebräuchlichste, weshalb man sie auch wohl die continentale Methode nennt. Die andere hingegen wird vorzugsweise in England gehandhabt und als die englische Methode bezeichnet.

Ehe jedoch der Hüttenmann den eigentlichen Prozeß im Großen einleitet, hat er sich von dem Gehalte der Erze an metallischem Kupfer zu überzeugen und zu dem Ende Proben, oder das sogenannte Probiren auszuüben, welches sowohl auf trocknem als auf nassem Wege ausgeführt werden kann und wird, wofür einige mächtigere Methoden, nach der Besprechung der verschiedenen Hüttenprozesse bei der Prüfung und Bestimmung des Kupfers Erwähnung finden sollen, da es für zweckmäßig erachtet wird, die Prüfung der Erze mit diesen zusammen abzuhandeln.

Gewinnung des Kupfers durch den Schachtofenprozeß.

Das Ausbringen des Kupfers nach diesem Verfahren zerfällt in folgende Operationen:

1. das Rösten der Erze; 2. das Verschmelzen der Erze auf Rohstein (Rohschmelzen, Suluschmelzen); 3. das Rösten des Rohsteins; 4. das Verschmelzen des gerösteten Rohsteins (Kupfersteins auch Spursteins); 5. das Garrösten des Spursteins; 6. das Verschmelzen des Garröstens auf Schwarzkupfer; 7. das Garmachen des Schwarzkupfers; 8. das Hammergarmachen des heerdgaren Kupfers; 9. das Raffiniren des schwarzen Kupfers.

Das Rösten der Erze wird in Haufen oder Stadeln oder auch in Schachtöfen vorgenommen, seltener in Flammenöfen ausgeführt und ist, je nach der Beschaffenheit der Erze, besonderen Abänderungen unterworfen. Im Allgemeinen besteht die Ausführung des Röstens gewöhnlich darin, daß die Erze in freien Haufen auf einer Unterlage von Brennstoff in Brand gesetzt werden.

Bei Goslar am Unterharz errichtet man freie Röstsaufen in Form einer abgestumpften quadratischen Pyramide, indem man die gröberen Erzstücke aufschichtet und mit Schlich die Erzstücke bedeckt. Zuerst legt man eine $1^1/_2$ Fuß dicke Schicht dieses Kupfererzschliches und dann über diese eine doppelte Lage über das in's Kreuz gelegte Scheitholz mit Zugkanälen versehen. Die ganze Einrichtung muß von der Art sein, daß der Kern des Haufens aus

grobem Stuferz besteht, hierauf wenig gröbere und dann kleine Erzstücke folgen, die endlich von Schlich bemantelt sind. Eine solche Röstung dauert wohl 20—30 Wochen und muß dennoch mehrere Male wiederholt werden. Der reiche Gehalt des dort vorkommenden Kupferkieses an Schwefelkies giebt Veranlassung zu einer gleichzeitigen Schwefelgewinnung, denn es tritt, nachdem der Haufen einige Zeit angezündet worden, auch dampfförmiger Schwefel auf. In ähnlicher Weise, d. h. in freien Rösthaufen, röstet man den im Mansfeld'schen verhütteten Kupferschiefer, wo die Röstung durch den Gehalt des Gesteins an Erdharz jedoch bedeutend beschleunigt wird, so daß dieselbe schon nach 4—6 Wochen beendigt zu sein pflegt. Das Rösten in bedachten oder unbedachten Stadeln wird namentlich da angewandt, wo kupferreiche und schwefelarme Erze zur Verhüttung kommen, um den schädlichen Einfluß der atmosphärischen Luft abzuhalten. Endlich giebt der Röstprozeß in Schachtöfen Veranlassung zur Ersparniß von Brennmaterial, hat aber auch den Uebelstand, daß der Röstprozeß sich schwieriger ausführen läßt, da die Masse leicht zusammensintert.

Der Grad der Röstung, welcher dem Erze zu geben ist, richtet sich übrigens nach der Reinheit der Erze. — So hat z. B. die Erfahrung gelehrt, daß das Kupfer aus arsen-, antimon- und bleihaltigen Erzen um so vorzüglicher wird, je schwächer man röstet und je öfter man mit dem beim Rohschmelzen erhitzten Stein das Rösten und reducirende Schmelzen wiederholt, weil dabei die fremden Beimengungen wiederholt Gelegenheit finden, sich zu verflüchtigen oder zu verschlacken. Bei Kupfererzen, welche viel Antimon und Arsen enthalten, ist es erforderlich, um diese Körper abzuscheiden, wenn mehrere Lagen von Kohlenklein in den Röstofen gebracht werden, da hierdurch die gebildeten antimon- und arsensaurem Salze eine Zerlegung erleiden.

Als Producte, welche beim Rösten der Kupfererze erhalten werden, ist als das hauptsächlichste das geröstete Erz, ein Gemenge von Oxyden, Säuren, schwefelsauren, antimon- und arsensauren Metallsalzen mit unzersetzten Schwefelmetallen, aufzuführen; außerdem gewinnt man Rohschwefel, welcher durch Umschmelzen, Sublimiren und Destilliren gereinigt wird; ferner die sich entwickelnde schweflige Säure, welche mitunter zur Darstellung von concentrirter Schwefelsäure verwendet wird; endlich Röstesohlen, an Vitriolen reiche Unterlagen, welche entweder als Zuschlag zur Schmelzarbeit oder zur Darstellung von Vitriol ausgelaugt werden.

Das Verschmelzen (Rohschmelzen) des gerösteten Erzes zu Rohstein wird nun, nachdem das Rösten den erwünschten Grad erreicht hat, in Oefen, mit etwa 16—20 Fuß (7—12 Fuß) hohen Schachten vorgenommen, welche man von verschiedener Construction wählt.

Krummöfen (s. unter dem Art. „Brennstoffe" die Oefen S. 181 Bd. I.) mit scharfem Gebläse liefern am leichtesten Schwarzkupfer, werden aber auch gern angewandt, weil in denselben die dem Kupferstein beigemengte Eisensau (eine Masse metallischen Eisens) vermieden wird, und die zu erzeugende Schlacke keiner sehr hohen Temperatur bedarf. Tiegelöfen sollen hinsichtlich der Ersparniß an Brennmaterial das beste Resultat liefern und es findet auch darin weniger leicht eine Ausscheidung von metallischem Kupfer Statt. Zu Fahlun in Schweden pflegt man Sumpföfen (Fig. 57 S. 180 Bd. I.) (mit 7 — 11 Fuß hohen Schachten) und offener Brust und einem Vortiegel (Spurtiegel) zu benutzen. Ueberhaupt wendet man die Oefen mit offener Brust, trotzdem daß sie mehr Brennmaterial erfordern, und die Ausscheidung von metallischem Kupfer in denselben leichter erfolgt als in dem Tiegelofen, häufiger an, als diese. Gewöhnlich sind aber diese mit offener Brust angewandten Oefen, z. B. im Mansfeld'schen, zu Riechelsdorf, zu Dillenburg, auf den Oberharzer Hütten, Spuröfen mit zwei Augen, d. h. sogenannte Brillenöfen (siehe Figur 60 S. 181 Bd. I.), welche zwei schalenförmige Vertiefungen (Augen) Spurtiegel haben. Diese Oefen begünstigen besonders beim Verschmelzen arsen- und antimonhaltiger Erze die Entstehung von metallischem Kupfer, weil die geschmolzenen Massen sofort aus dem Ofen fließen und nicht hinreichend lange bei einer gehörigen Temperatur auf einander einwirken, so daß das metallische Kupfer vom Steine wieder aufgelöst werden könnte. Die Brillenöfen sind daher zwar nicht die zweckmäßigsten, aber mit weniger Kosten herzustellen, als die Sumpföfen.

Die chemischen Vorgänge bei dem Verschmelzen des Erzes auf Rohstein sind bereits früher kurz berührt worden. Das Röstgut, wenn es einem reducirenden Schmelzen, bei Zuschlag von kieselerdehaltigen Substanzen, einer nicht zu hohen Temperatur unterworfen wird, liefert aus dem Kupferoxyd reducirtes metallisches Kupfer, welches durch vorhandenes unzersetztes Schwefeleisen geschwefelt wird, während die schwefelsauren Salze zu Schweflungsstufen reducirt werden, welche das Kupfer aufnehmen und mit den unzersetzten Schwefelmetallen den Rohstein bilden. Das in dem Röstgut vorhandene Eisenoxyd würde bei einem einfachen reducirenden Schmelzen leicht metallisches Eisen liefern und zu einem großen Uebelstande Veranlassung geben. Es ist daher eine hinreichende Menge Kieselerde erforderlich, damit das im Schachtofen zu Oxydul reducirte Eisenoxyd neben den übrigen reducirten fremden Metalloxyden von der Kieselerde verschlackt werden kann. Es wird dann eine leichtflüssige Schlacke gebildet, welche in ihrer Zusammensetzung annähernd einer zweifach-kieselsauren Verbindung der reducirten Metalloxyde entspricht. Ist hingegen nicht hinreichend Kieselerde vorhanden, so können die fremden Oxyde, namentlich das Eisenoxydul,

nicht vollständig aufgelöst werden. Ein Theil desselben reducirt sich und bildet derbe Klumpen metallischen Eisens (Eisensauen), welche sich auf der Sohle des Ofens festsetzen und auf den Gang desselben nachtheilig wirken. Gleichzeitig bleibt viel Eisen im Stein, wodurch das Kupfer ärmer wird. Ist aber zu viel Kieselerde vorhanden, so wird neben Eisen auch Kupfer verschlackt. Die Eisensauen oder Wölfe enthalten mitunter neben Eisen, Gold, Kupfer und Silber und werden auf manchen Hütten auf Roheisen verschmolzen, auf andern (z. B. Mansfeld und Riechelsdorf) nutzlos abgesetzt. Sind antimon- und arsensaure Salze vorhanden, so werden diese ebenfalls reducirt und liefern eine Speise (Kupferspeise, Arsenikkönig oder Königskupfer), welche gewöhnlich, um den Kupfer- und etwaigen Silbergehalt zu gewinnen, mit dem gerösteten Rohstein zusammengeschmolzen wird. Endlich entweichen noch verschiedene gasartige Körper aus dem oberen Theile des Schachtes, die sogenannten Gichtgase, die meistens aus Wasserdampf, schwefliger Säure, Kohlensäure, und wenn die Erze arsenhaltig sind, auch aus Arsensäure, Arsendampf 2c. bestehen.

Sind die Erze sehr reich, so wird bei einer fehlerhaften Beschickung, außer den Hauptproducten, dem Rohstein und der Rohschlacke, auch Schwarzkupfer erzeugt. Der Roh- oder Kupferstein ist natürlich das Hauptproduct des Rohschmelzens und dieser wird nach vollbrachter Schmelzung aus den Spurtiegeln in Form von kreisrunden Platten entfernt, und je nach der Reinheit und seinem Silbergehalt entweder auf Schwarzkupfer verschmolzen und dieses entsilbert (Unterharz) oder gleich gar gemacht (Fahlun, Röraas) oder zuvor entsilbert und dann auf Schwarzkupfer verschmolzen (Mansfeld) oder nach voriger Röstung auf Spurstein verschmolzen, wobei sich gewöhnlich auch Schwarzkupfer erzeugt (Oberharz, Niederharz, Dillenburg). Die Rohschlacke, welche im Wesentlichen kieselsaures Eisenoxydul (3 FeO, 2 SiO_3) ist, wird entweder zu Bausteinen geformt oder beim Steinschmelzen zugeschlagen, oder abgesetzt.

Der Rohstein, als dessen Bestandtheile Schwefelmetalle früher angeführt worden sind, fällt von verschiedener Zusammensetzung. So enthielt z. B. ein Fahluner Rohstein: 8,85 Kupfer, 60,30 Eisen, 1,09 Zink, eine Spur Blei, 26,07 Schwefel, 0,61 Talkerde, 1,78 Kieselsäure; andere ebendaher zeigten eine ähnliche Zusammensetzung, dagegen wurden in einem Kupferstein vom Riechelsdorfer Kupferschiefer-Hüttenprozeß folgende Mengen gefunden: 43,81 Kupfer, 23,96 Eisen, 0,87 Blei, 1,14 Nickel, 2,33 Mangan, 0,9 Silber, 0,96 Calcium, 26,57 Schwefel.

Der gefallene Rohstein wird der Röstung unterworfen, eine Operation, welche eine möglichst vollständige Oxydation unter Verbrennung und Verflüchtigung des Schwefels zum Zweck hat. Das Rösten wird entweder in

Haufen oder in Stadeln vorgenommen, und oftmals gelingt es erst nach 5—8 Röstungen, den Zweck zu erreichen, namentlich wenn der Stein gleich bis zum Garmachen des Schwarzkupfers geröstet werden soll, wiewohl auf manchen Hüttenwerken die 2—3mal gerösteten Steine dem Spuren unterworfen werden. Bei diesen Röstungen ist es unvermeidlich, daß die Bildung einer nicht unbeträchtlichen Menge von Kupfer- und Eisenvitriol nebst anderen Vitriolen gebildet wird, welche man auf einigen Hüttenwerken durch Auslaugen gewinnt, wie dies z. B. auf den Mansfeld'schen Hüttenwerken geschieht.

Der geröstete Rohstein, welcher aus Metalloxyden und zum geringeren Theil aus unzersetzten Schwefelmetallen besteht, kommt nun zum Concentrationsschmelzen oder zum Schwarzmachen. — Ein gut gerösteter Rohstein hat ein bläulich-schwarzes mattes Ansehen, ist zusammengesintert, dabei aber mürbe und leicht zu zerkleinern.

Das Schmelzen des gerösteten Rohsteins, die vierte Operation oder das sogenannte Concentrationsschmelzen auf Spur- oder Concentrationsstein bezweckt die Ansammlung des Kupfers in einem neuen Steine, sowie die Verschlackung und Verflüchtigung der fremden Metalle, wodurch der entstandene Spurstein soweit gereinigt wird, daß sich ein hinreichend gutes Kupfer, welches aus dem Rohstein nicht zu erzeugen ist, darstellen läßt; die Operation wird in Schachtöfen unter Zuschlag von kieselerdehaltigen Substanzen, zweckmäßiger aber in Flammenöfen (Mansfeld, Freiberg) vorgenommen, weil sich in diesen die Ausscheidung von metallischem Kupfer und die Bildung von Eisensauen leichter verhindern läßt. Man sucht bei dem Concentriren eine stark-basische Schlacke zu bilden, und das Kupfer durch überschüssiges Eisenoxydul möglichst vor Verschlackung zu schützen. Die Schlacke, welche gebildet wird, besteht im Wesentlichen aus 3 FeO, SiO_3. Der Spurstein oder Dünnstein ist ein an Kupfer reiches Product; von einer Fahluner Hütte zeigte sich ein solcher z. B. aus 57,48 Kupfer, 17,12 Eisen, 24,15 Schwefel und 0,74 Zink bestehend, ein desgleichen vom Riechelsdorfer Hüttenprozeß aus 61,26 Kupfer, 13,70 Eisen, 4,11 Kobalt, 22,51 Schwefel, nebst Spuren von Nickel, Mangan, Calcium zusammengesetzt.

Außer diesen beiden Producten der Schlacke und dem Spurstein können Schwarzkupfer, welches entweder entsilbert oder gleich gar gemacht wird, Speise, welche sich seltener zeigt, Eisensauen und Ofenbrüche fallen. Der Spurstein wird nun dem Garrösten (der fünften Operation) unterworfen, welche in ähnlicher Weise, wie das Rösten des Rohsteins, in Stadeln ausgeführt wird; nur wird die Anzahl der Röstfeuer auf 10—16 ausgedehnt. Ein gut gerösteter Stein (Garrost) erscheint, bei dunkler matter Farbe, traubig,

aufgelockert und porös; zuweilen enthält derselbe Kupferoxydul und metallisches Kupfer beigemengt, welches durch Einwirkung von überschüssigem Kupferoxyd auf unzersetztes Schwefelkupfer erzeugt wird; mitunter wird derselbe vor dem Verschmelzen zum Zweck der Vitriolgewinnung ausgelaugt und auch wohl mit Schwefelsäure behandelt. Der geröstete Stein oder der Garrost wird nun auf Schwarzkupfer verschmolzen, oder es wird vielmehr die sechste Operation das Rohkupferschmelzen vorgenommen, welches ebenfalls in Schachtöfen, in Brillenöfen oder Spuröfen ausgeführt wird. Der Schwefelgehalt des Steins hat beim letzten Röſten so bedeutend abgenommen, daß er das beim reducirenden und auflösenden Schmelzen, durch Einwirkung der Kohle, des Kohlenoxydgases und des noch unzersetzten Schwefelkupfers auf das Kupferoxyd und schwefelsaure Kupferoxyd, reducirte Kupfer nicht mehr aufzunehmen vermag, woraus folgt, daß sich das reducirte Kupfer als sogenanntes Schwarzkupfer abscheidet, und nur eine geringe Menge an Kupferstein (Dünnstein) erzeugt wird. Wegen der Verbrennlichkeit des Kupfers, gewähren daher Schachtöfen einen größeren Vortheil als Flammenöfen, da in diesen letzteren ein größerer Verlust an Metall zu befürchten ist, wiewohl man in diesen fast ohne Schlackenzusatz schmelzen kann und ein reicheres und reines Schwarzkupfer neben sehr wenig Stein erzielt wird. Hohe Schachtöfen dürfen jedoch nicht gewählt werden, weil sie die Bildung der Eisensauen und von unreinem Schwarzkupfer befördern. Obgleich man nun wegen der beträchtlichen Menge des zu verschlackenden Eisenoxyduls und der Abwesenheit aller Gebirgsart kieselerdereiche Zuschläge (z. B. Schlacke vom Erzschmelzen) bei der Schmelzung in Schachtöfen zu geben hat, so giebt man doch nur eine geringe Menge derselben, um die Verschlackung des Kupfers möglichst zu vermeiden. Denn wird nun auch, durch die Bildung von Dünnstein, das Kupfer zum Theil vor der Verschlackung geschützt, so ist dieselbe doch nicht erwünscht, weil dieser Stein als Zwischenproduct ferner verhüttet werden muß.

Das Schwarzkupfer, das Hauptproduct dieser Operation, sammelt sich nebengebildetem Dünnstein, je nach der Einrichtung des Ofens, entweder im Innern desselben an, und muß dann von Zeit zu Zeit davon abgestochen werden, oder fließt unausgesetzt in eine vor dem Ofen befindliche Vertiefung. Um nun Schwarzkupfer und Dünnstein von einander zu trennen, hebt man den letzteren zuerst erstarrenden von dem noch flüssigen Schwarzkupfer ab. So wie dieses seiner schützenden Decke beraubt ist, fängt es an zu erstarren und wird, wie man zu sagen pflegt, in Scheiben zerrissen, d. h. die erstarrten Schwarzkupferkrusten werden nach und nach abgehoben, eine Operation, die bei der weiteren Zugutemachung den Vortheil gewährt, daß das Einschmelzen und die dabei vorliegenden Zwecke dadurch erleichtert werden. Das Schwarz=

kupfer pflegt 70 — 90 und mehr Prozente Kupfer zu enthalten. Als hauptsächlichste Beimengungen sind Eisen, auch wohl etwas Zink, Blei, Arsen und Schwefel anzuführen. Ein Schwarzkupfer enthielt z. B. 95,45 Kupfer, 3,50 Eisen, 0,49 Silber, 0,56 Schwefel. Ein vom Kupferschiefer-Hütten-prozeß fallendes Schwarzkupfer enthielt 92,24 Kupfer, 4,15 Nickel, 0,10 Silber, 1,89 Blei, 1,31 Eisen, eine Spur Kobalt, 0,13 Calcium, Spur Magnesium, 0,10 Kalium, 0,98 Schwefel.

Die Schwarzkupferschlacke, welche im Wesentlichen aus kieselsaurem Eisenoxydul besteht und neben verschiedenen kleinen Mengen Erden und Alkalien, fremde Metalloxyde, oft einen nicht unbedeutenden Kupfergehalt mit sich führt, wird in diesem Falle wieder in's Steinschmelzen gegeben.

Das Schwarzkupfer wird nun gar gemacht, d. h. es folgt in der ganzen Reihe die siebente Operation das Heerdgarmachen, welches gewöhnlich in einem Kupfergarheerde oder in einem Flammenofen vorgenommen wird. Der Prozeß besteht in einem kräftigen oxydirenden Schmelzen, wobei sich die fremden Beimengungen bis auf Silber und Gold früher verschlacken als das Kupfer. Dieses wird demnach von dem Rückhalte an Schwefel, etwaigem Eisen, Nickel, Blei, Antimon, Arsen ꝛc. befreit.

Ein Kupfergarheerd besteht in einem massiven Gemäuer, m, (s. Fig. 15) auf dessen obere Fläche eine halbkugelförmige Vertiefung, die Heerdgrube h in einem mit Eisenplatten umgebenen Heerde angebracht ist, in welche die auf sogenanntem schweren Gestübbe (3 Maaßtheilen gepochten und gesiebtem Thon und 1 Maaßtheil Kohlenlösche) bestehende Heerdmasse eingestampft, und durch Auflegen von glühenden Kohlen gehörig abgewärmt und getrocknet worden ist. In der Heerdgrube h, etwa von 2 Fuß oberem Durchmesser und 8 Zoll tief in der Heerdgrube werden nach und nach 3 — 5 Centner (in Schweden 18 — 30) Schwarzkupfer eingesetzt und unter öfterem Nachgeben von Holzkohlen, seltener Kohks (Müsen) durch den eisernen Kanal s, mit Hülfe eines Gebläses g, (siehe Fig. 15 B.) unter einer Kohlendecke eingeschmolzen und dann wird die Luft des Gebläses auf die Oberfläche des zu schmelzenden Metalles wirken gelassen. Hierbei oxydiren sich zunächst die fremden Beimengungen; etwaiger Schwefel entweicht als schweflige Säure, Antimon als Antimonrauch u. s. f., im Anfange nur wenig Kupfer, welches nebst den leichter oxydirbaren Metallen, durch Aufnahme von Erden aus dem Gestübbe, eine Schlacke bildet, welche durch eine Rinne aus dem Heerde abfließt. Je weiter der Reinigungsprozeß fortschreitet, um so mehr Kupfer wird verschlackt, und um so mehr nimmt die Schlacke eine rothe Farbe an. Das Ansehen des Kupfers auf der Oberfläche, die Farbe der aus dem Heerde aufsteigenden Flamme, das mehr oder weniger bedeutende Rauchen des Kupfers sind ebenfalls andeutende Kennzeichen der herannahenden

Gare, und es wird daher zur richtigen Beurtheilung derselben mittelst eines blanken Eisens (Gareisens) dann und wann eine Probe aus der Metall=

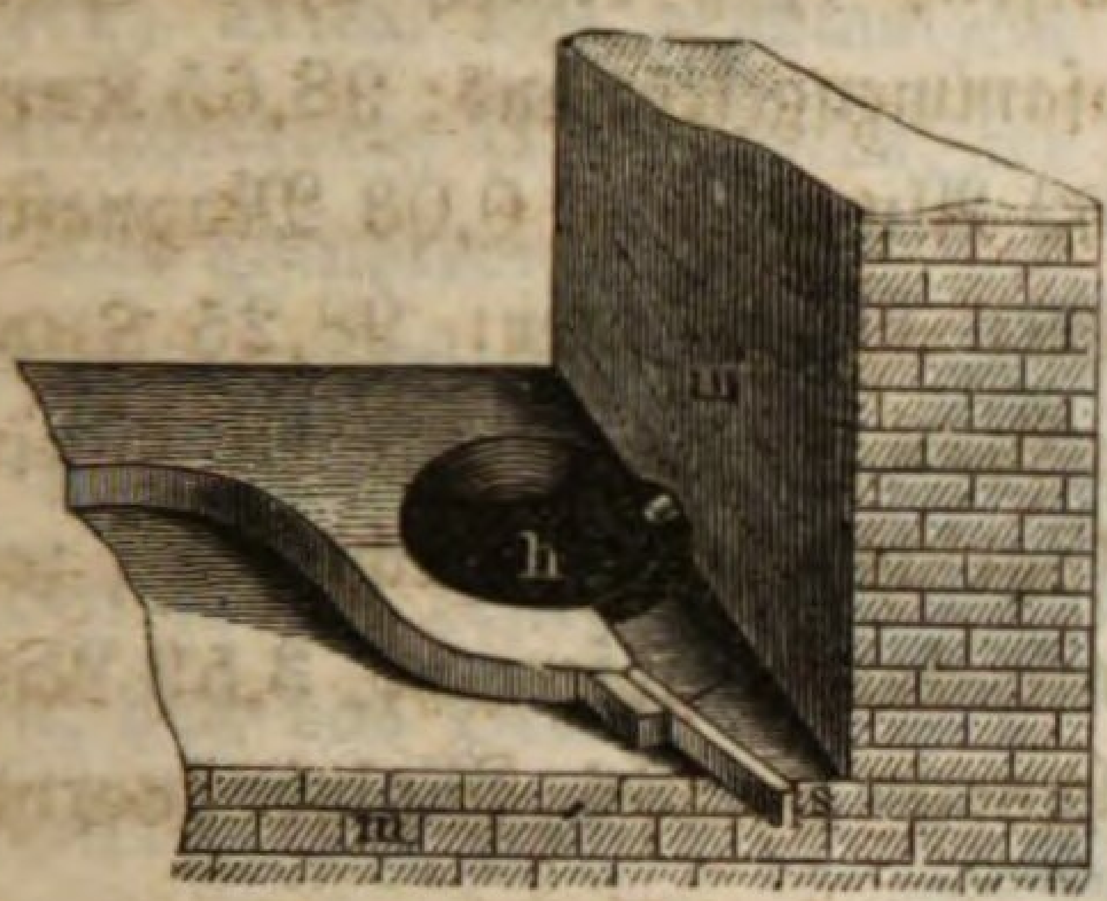


Fig. 15 A.

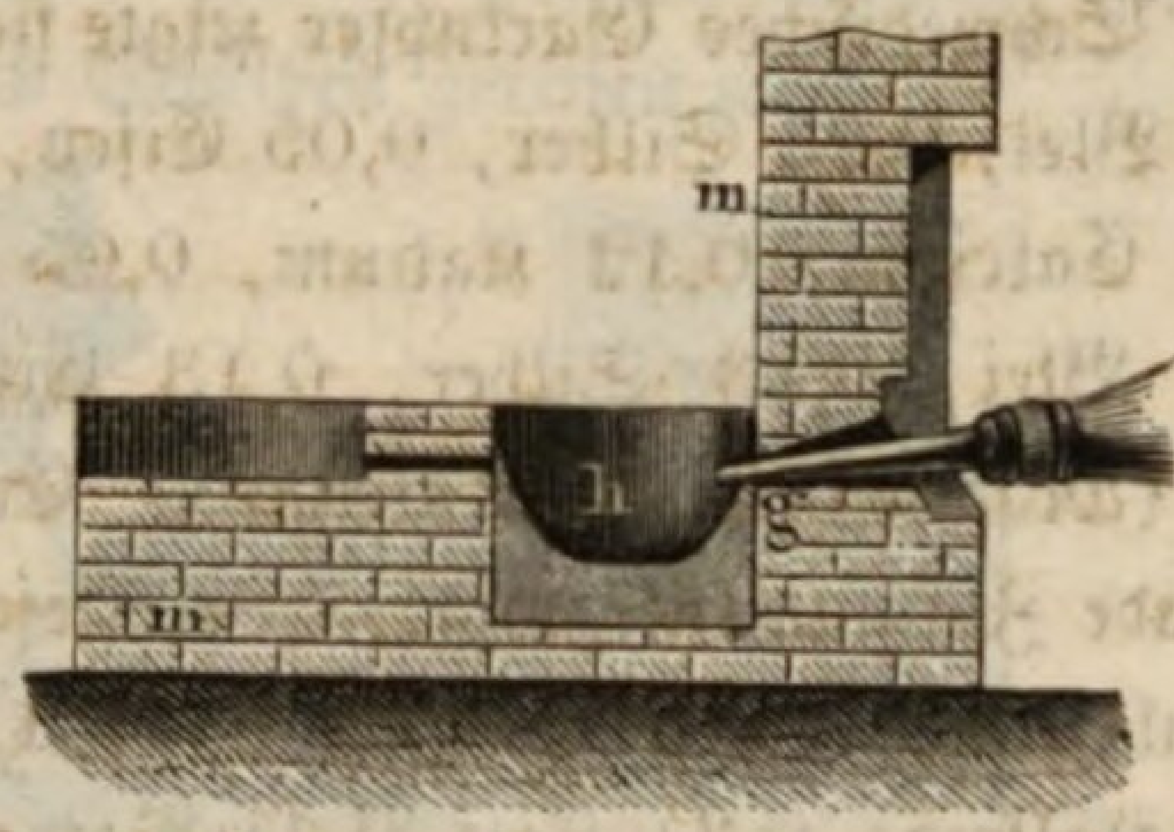


Fig. 15 B.

masse herausgenommen und die erkaltete anhaftende Kupferschicht (Garspan) abgeschlagen, um das Ansehen, die Dichte und das Gefüge 2c. zu beobachten.

Im Allgemeinen deutet ein dicker, äußerlich glatter und innerlich gelber Glühspan auf ein noch mit fremden Metallen verunreinigtes zu junges Kupfer, in welchem Falle der Garungsprozeß noch fortgesetzt werden muß. Ist es sehr unrein, so setzt man den Prozeß fort und macht das Kupfer über=gar, d. h. so lange bis das Kupfer gegen 19 % Kupferoxydul aufgenommen hat, wo dann die fremden Beimengungen fast ganz abgeschieden sind. Bei garem Kupfer ist der Garspan dünn, äußerlich kraus und innerlich schön kupferroth. Der Garspan von übergarem Kupfer pflegt dicker und an der inneren Seite weißlich zu sein. Um ein solches Kupfer auf die richtige Gare zurückzuführen giebt man einen Zusatz von etwas Blei, welches unter Reduction des beim Garungsprozesse eine Hauptrolle spielenden Kupferoxyduls verschlackt wird. Ein großer Nickelgehalt macht die Reinigung schwierig und bei gleichzeitigem Antimongehalt des Schwarzkupfers bildet sich ein mit Kupferglimmer (Kupferoxydul, Nickeloxydul, Antimonoxyd) durchzogenes kaltbrüchiges Kupfer. Um diesen Körper zu entfernen, setzt man beim Garen ebenfalls Blei hinzu, um denselben zu verschlacken oder entfernt ihn auch wohl durch Umrühren mit grünen Holzstangen (Polen) (s. weiter unten). Nachdem das Kupfer gehörig gar geworden ist, welches an den gegebenen Eigenschaften und der Biegsamkeit des Garspans erkannt wird, stellt man das Gebläse ein, räumt die Kohlen von der Oberfläche des Kupfers und läßt dasselbe unter Aufstreuen von Kohlenklein erkalten, gießt dann Wasser auf dieselben, hebt die erstarrte Scheibe (Rosette) und verwandelt so nach und nach den ganzen Inhalt des Heerdes in Scheiben (Scheibenreißen, Spleißen). Dies in Scheiben vorkommende Kupfer führt den Namen Rosettenkupfer von dem Ansehen, welches die Scheiben auf der unteren Seite zeigen, von denen die zuerst fallenden weniger reines Kupfer sind, als

die zuletzt fallenden. Die oberste Scheibe eines Garkupfers von Riechelsdorf enthielt z. B. 83,00 Kupfer, 0,80 Eisen, 12,10 Nickel, 3,70 Sauerstoff; die zweite Scheibe: 87,75 Kupfer, 0,30 Eisen, 7,85 Nickel, 2,58 Sauerstoff. Schwedisches Garkupfer zeigte sich zusammengesetzt aus: 98,65 Kupfer, 0,75 Blei, 0,23 Silber, 0,05 Eisen, 0,02 Aluminium, 0,03 Magnesium, 0,09 Calcium, 0,12 Kalium, 0,05 Kiesel; Mansfelder: 98,25 Kupfer, 1,09 Blei, 0,13 Silber, 0,13 Eisen, 0,23 Nickel, 0,05 Aluminium, 0,10 (Magnesium und Calcium). Eine Garschlacke von Riechelsdorf zeigte folgende Zusammensetzung: 7,88 Kieselsäure, 1,26 Kupferoxyd, 3,59 Nickeloxydul, 82,49 Eisenoxydul, 0,81 Thonerde, 2,36 Molybdänoxydul, 1,70 Kalkerde, 0,31 Kali, 0,25 Natron.

Die Unvollkommenheiten des Garmachens in Garheerden haben zu der Benutzung von Flammenöfen oder sogenannten Spleißöfen geführt, deren es zwei verschiedene Arten giebt, die eigentlichen Spleißöfen, welche einem Treibheerde gleichen und englische Flammenöfen, von denen später die Rede sein wird. Figur 16 A bietet einen Durchschnitt und Figur 16 B eines Spleißofens. A stellt die Heerdsohle des Ofens vor, welcher

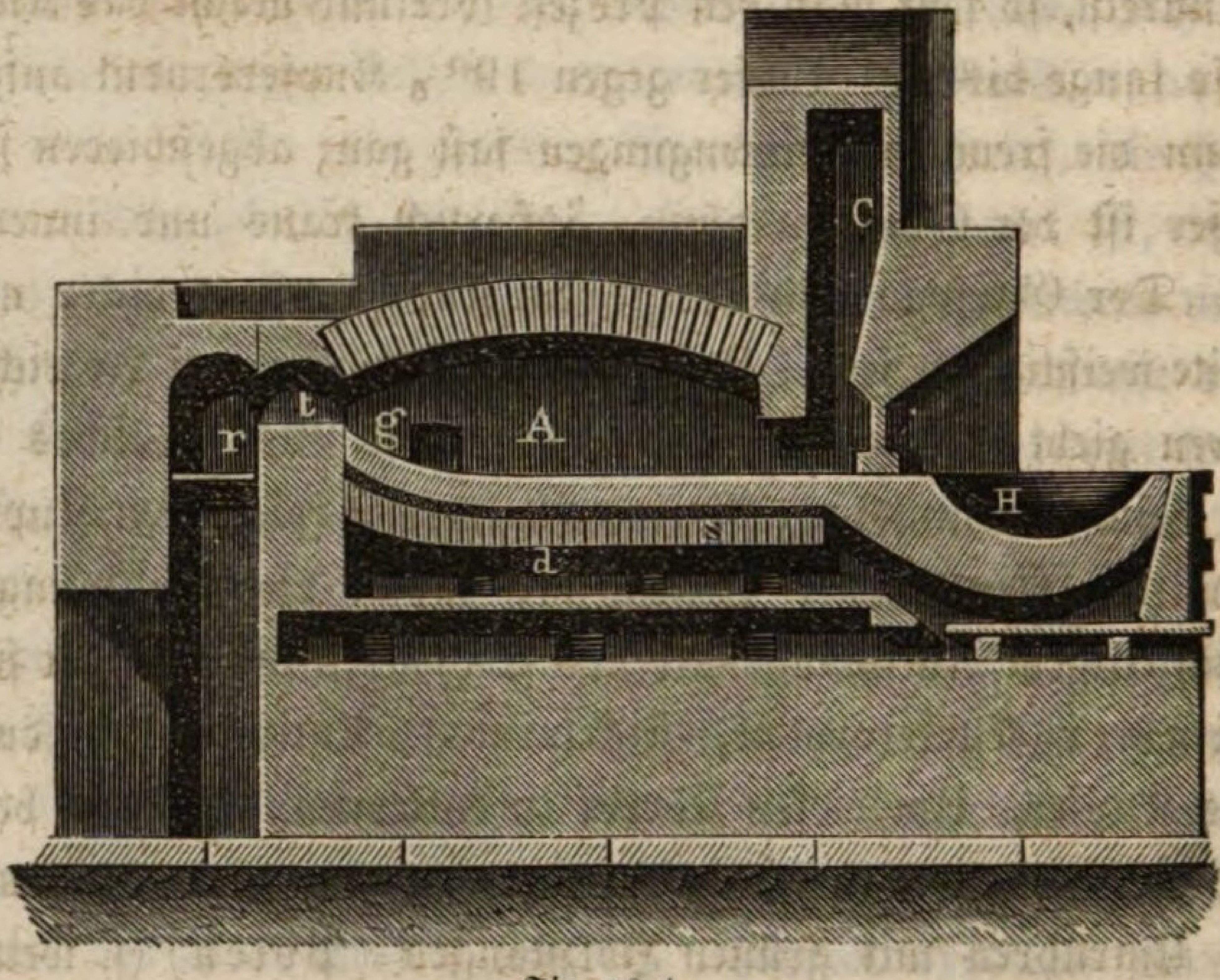


Fig. 16 A.

mit einer Mischung von Kohlenstaub und Thon ausgeschlagen ist und zur Aufnahme der Beschickung, d. h. des garzumachenden Schwarzkupfers dient, welches durch die Einsatzthür D eingebracht und vermittelst der vom Rost r und über die Feuerbrücke t auf die Heerdsohle schlagende Flamme mit Hülfe des Gebläses g g eingeschmolzen wird, um, wie im Garheerde den Schwefel und die leicht oxydirbaren Metalle in Schlacke zu verwandeln. Der einem Treibheerde gleichende Heerd ruht auf einem Lager, s, von gebrannten Backsteinen, über einem aus Schlacken hergestellten Heerde d, dessen Fundament

aus Gneiß oder einem ähnlichen harten Gestein gebildet ist. C ist die Esse, in welche die über dem Heerd einschlagende Flamme eintritt. o o sind Oeffnungen, welche das geschmolzene Kupfer zu den beiden äußeren Heerden (Spleißheerden) H H führen, wo es in Scheiben gerissen wird.

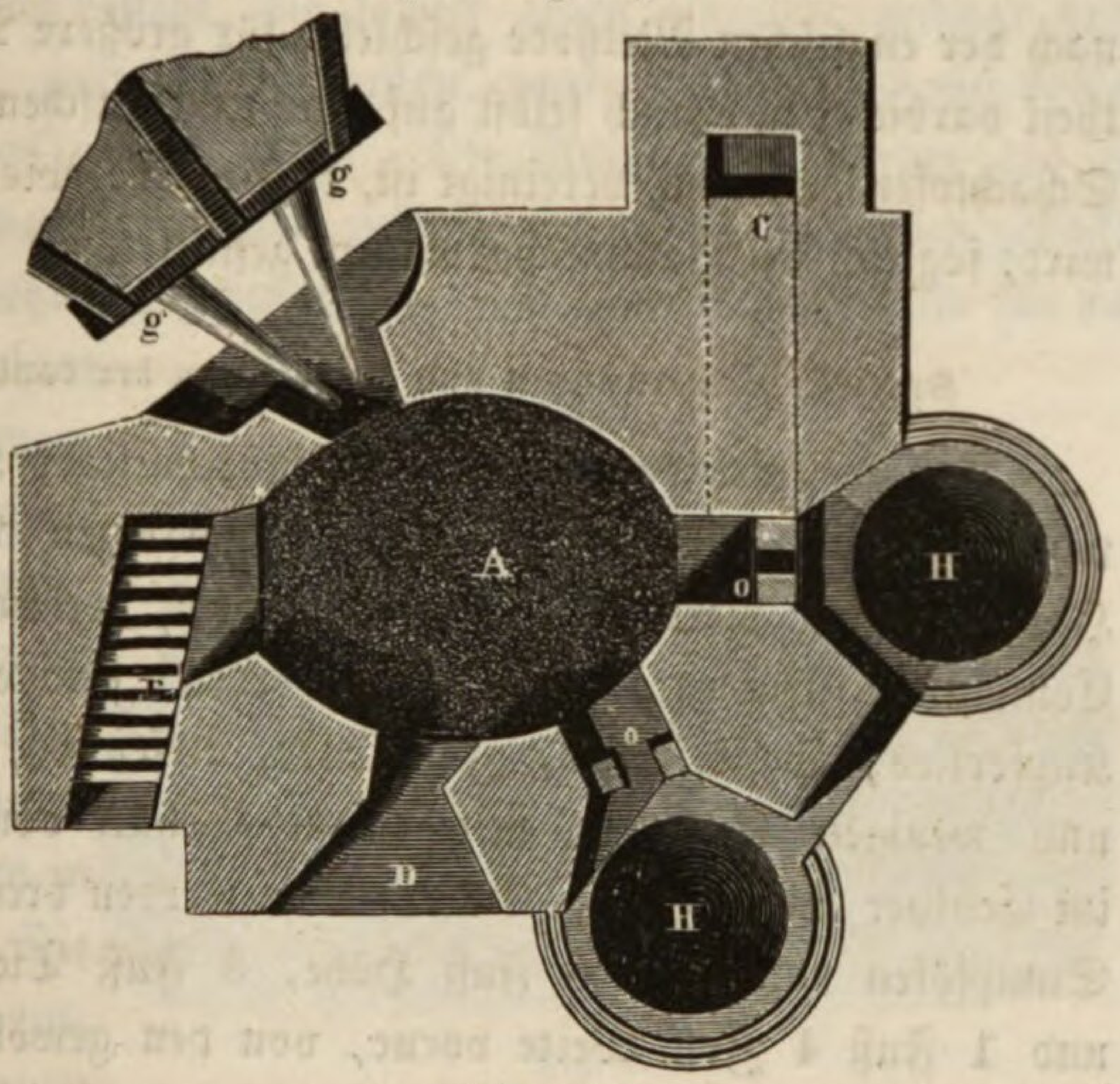


Fig. 16 B.

Die Hauptvorzüge, welche die Spleißöfen vor den kleinen Garheerden haben, bestehen darin, daß das Brennmaterial von dem Schmelzgute getrennt ist und eine vollständigere Reinigung des Kupfers stattfinden kann, daß ferner auf einmal größere Mengen Schwarzkupfer (20—70 Ctr.) gargemacht werden können, und daß der Prozeß übersichtlicher und rationeller ist. Der größere Kupfergehalt in den Schlacken kann zum größten Theile wiedergewonnen werden, und etwaigen Kupferglimmer beseitigt man wie im kleineren Heerde, wie überhaupt das sonstige Verfahren ganz dem im kleinen Heerde gleich ist.

Endlich erfolgt nun die neunte Operation, welche das Hammmergarmachen des heerdgaren Kupfers betrifft, und dessen Hauptzweck ist, das vorhandene Kupferoxydul zu reduciren, um das Kupfer in einen geschmeidigen Zustand überzuführen. Zu dem Ende werden die Kupferscheiben in einem dem Garheerde ähnlichen Heerde unter Kohlen niedergeschmolzen, bis eine herausgenommene Probe sich gehörig hämmerbar zeigt. Gewöhnlich ist die Einrichtung so getroffen, daß die durch das Gebläse zuströmende (am besten erhitzte) Luft nur durch die Kohlen über das Kupfer streicht und demselben das zur Reduction des Kupferoxyduls dienende Kohlenoxydgas zuführt, mithin ein entsprechendes Reductionsschmelzen bewirkt wird. Ist dieser Prozeß auch weniger schwierig, als der des Heerdgarmachens, so erfordert er dennoch ebenfalls große Aufmerksamkeit, da einmal das vermeintlich hammergare Kupfer entweder noch kupferoxydulhaltig sein kann (übergares Kupfer), oder wenn es zu lange mit den Kohlen zusammenblieb, leicht Kohlenstoff aufnimmt (zu junges Kupfer), wodurch in beiden Fällen seine Brauchbarkeit beeinträchtigt wird. Nimmt der Arbeiter den letzteren Uebelstand wahr, so muß er die

Luft auf das Kupfer leiten, um den Kohlenstoff zu oxydiren. Die beste Art den Grad der Gare des eingeschmolzenen Kupfers zu untersuchen, ist besonders die in England gebrauchte, wovon später die Rede sein wird, wie denn überhaupt das Raffiniren des Schwarzkupfers in Zugflammenöfen, wie es nach der englischen Methode geschieht, für größere Massen wesentlichen Vortheil darbietet und auch selbst auf einigen deutschen Hüttenwerken, mit dem Schachtofen betrieben, vereinigt ist, da dasselbe, wie aus Späterem ersichtlich wird, sogleich ein Hammergarmachen gestattet.

Specielle Bemerkungen und Beispiele zu der continentalen Methode.

Als Beispiel der Verhüttung silberhaltiger Kupfererze mag die Gewinnung des Kupfers aus den Kupfererzen des Rammelsbergs am Harz erwähnt werden. Diese Kupfererze, welche auf der Okerhütte am Communion-Unterarze verarbeitet werden, sind ein inniges Gemenge von Kupferkies, Schwefelkies, Zinkblende, Arsenkies, Antimon-Verbindungen und wenigen Erdarten mit einem Gehalt von $^1/_8$—$^1/_4$ Loth Silber im Centner und $^1/_{7300000}$ Gold. Sie werden dreimal geröstet und dann in Sumpföfen von etwa 6 Fuß Höhe, 3 Fuß Tiefe, 2 Fuß Weite hinten, und 1 Fuß 4 Zoll Weite vorne, von den gewöhnlichen etwas abweichend mit einem Gemenge von Holzkohlen und Kohks, bei Zuführung von 250 Cubikfuß Luft in der Minute verschmolzen. Der dabei fallende Rohstein enthält etwa 48—52% Kupfer und 1—2 Loth Silber im Centner. Derselbe wird 2—3mal geröstet und als Rohrost mit Thonschiefer im Erzschmelzofen auf Schwarzkupfer (Rohrostschwarzkupfer) mit 93—95% Kupfer und $3^3/_4$—5 Loth Silber, und auf Kupferstein mit 60% Kupfer und 1—$1^1/_2$ Loth Silber verschmolzen (durchstochen). Der Kupferstein wird gargeröstet und ohne Zuschläge im Erzschmelzofen auf Schwarzkupfer (Kupferrost-Schwarzkupfer) mit 92—98% Kupfer und $2^1/_2$—3 Loth Silber im Ctr. verschmolzen, welches ohne vorherige Entsilberung im kleinen Heerde gargemacht wird. Jenes zuerst erhaltene Schwarzkupfer (Rohrostschwarzkupfer) wird hingegen zum Zweck der Entsilberung und weiteren Reinigung im Spleißofen verblasen, granulirt mit Blei zusammengeschmolzen (gefrischt), und die entstandene Legirung gesaigert. Das dabei erhaltene Werkblei wird abgetrieben (siehe Blei), der kupferhaltige Rückstand (Kienstöcke) zum Zweck weiterer Reinigung gedarrt und dann mit dem Kupferrost-Schwarzkupfer gemeinschaftlich gar gemacht. Die durch das Zusammenschmelzen mit Blei erhaltene Legirung wird gewöhnlich in Scheiben gegossen und langsam erkalten gelassen, wodurch die Legirung in silberhaltiges Blei und bleihaltiges Kupfer sich scheidet, so daß also das Blei dem Kupfer das Silber entzieht. Die Scheiben (Saigerstücke) werden nun auf einem

Saigerheerde abgesaigert, indem man dieselben zwischen Kohlen so stark erhitzt, daß das leichtschmelzbare silberhaltige Blei von dem schwer-schmelzbaren bleihaltigen Kupfer abfließt. Fig. 17 A und 17 B zeigen die Einrichtung eines solchen Saigerheerdes, welcher aus einem massiven Gemäuer mit 2 gußeisernen Platten besteht, die soweit gegen einander geneigt sind, daß sie einen Raum, s, zwischen sich lassen, unter welchem sich ein hohler Kanal, die Saigergasse c befindet. Die Saigerstücke werden auf die Saigerbänke r dicht neben einander gestellt und durch dazwischen gesteckte Eisenstücke an der Berührung gehindert, indem man einen Raum für dazwischen geschüttete Kohlen läßt. Mittelst schräg angelegter Eisenbleche (Saigerbleche b b) hält man diese Kohlen zusammen; alsdann bringt man Holz in die Saigergasse, welches entzündet wird, um auch die Kohlen in Brand zu bringen. — Die während der Schmelzung entweichenden Gase und Dämpfe werden durch die Kaminröhren a und a abgeführt.

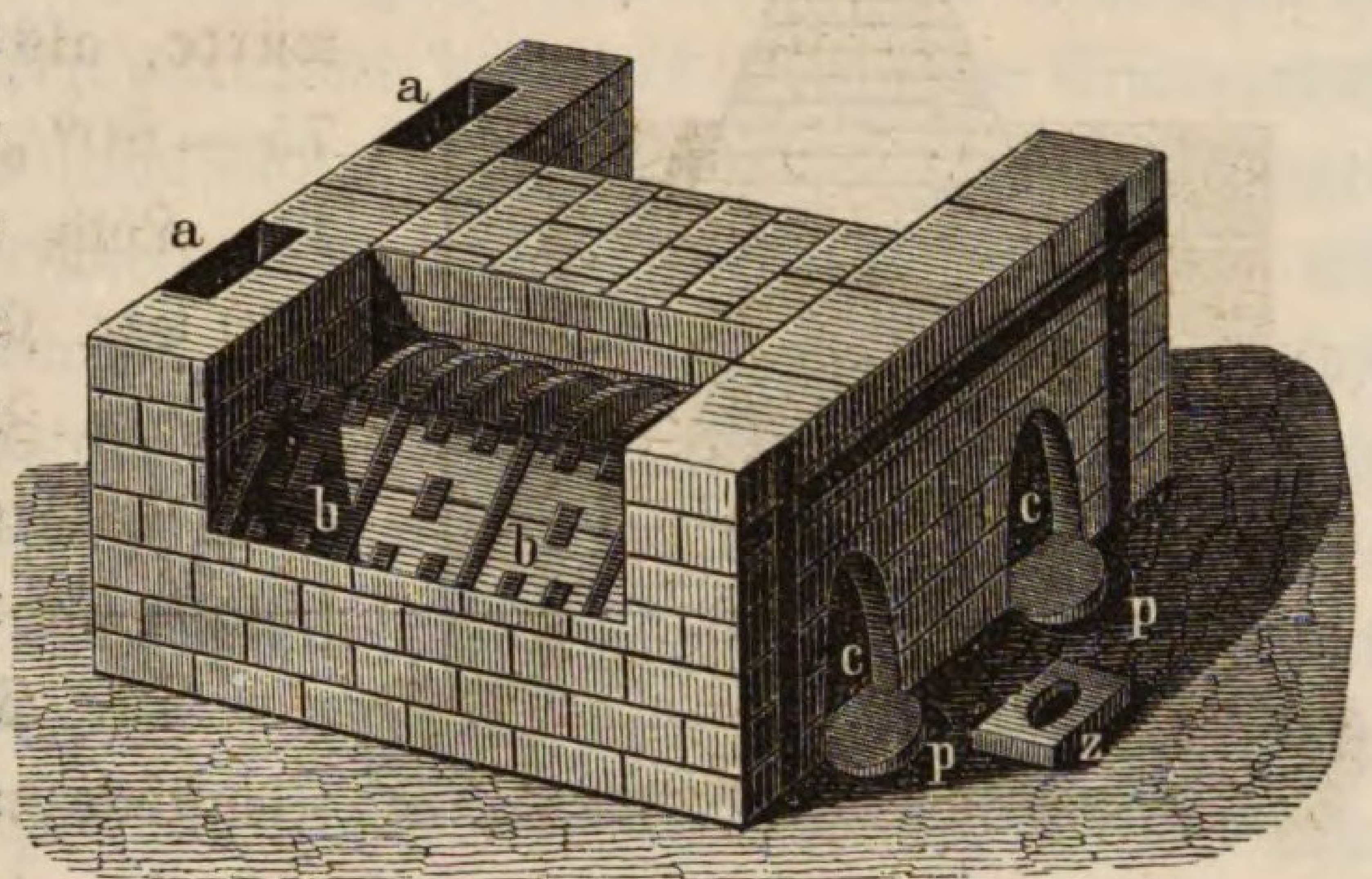


Fig. 17 A.

Der mit Eisenplatten belegte Boden der Saigergasse fängt nun das durch die Spalte s tröpfelnde silberhaltige Blei auf, welches in die vor der Gasse befindlichen Bleigruben p p geleitet wird, aus denen man es in die Vertiefungen z schöpft. Hier erstarrt es zu Broden, aus denen das Silber, durch Abtreiben auf Treibheerden (siehe Blei) gewonnen werden kann. Da aber die rückständigen Kupferscheiben (Kienstöcke) noch sehr viel Blei enthalten, so wird ein zweites Absaigern bei Luftzutritt in Darröfen, welche den Backöfen gleichen und wie Figur 17 C einen solchen zeigt, vorgenommen. Die Kienstöcke werden hier auf Darrbänke über Darrgassen gesetzt, und mit Holzfeuerung in den Darrgassen erhitzt, bis die Masse in's Rothglühen kommt, wobei das abgesaigerte Blei durch den Luftzutritt oxydirt und so als Kruste auf der Oberfläche des Kienstocks zum Vorschein kommt. Das Darren ist demnach nur eine fortgesetzte Saigerarbeit, mit dem Unterschiede, daß auf

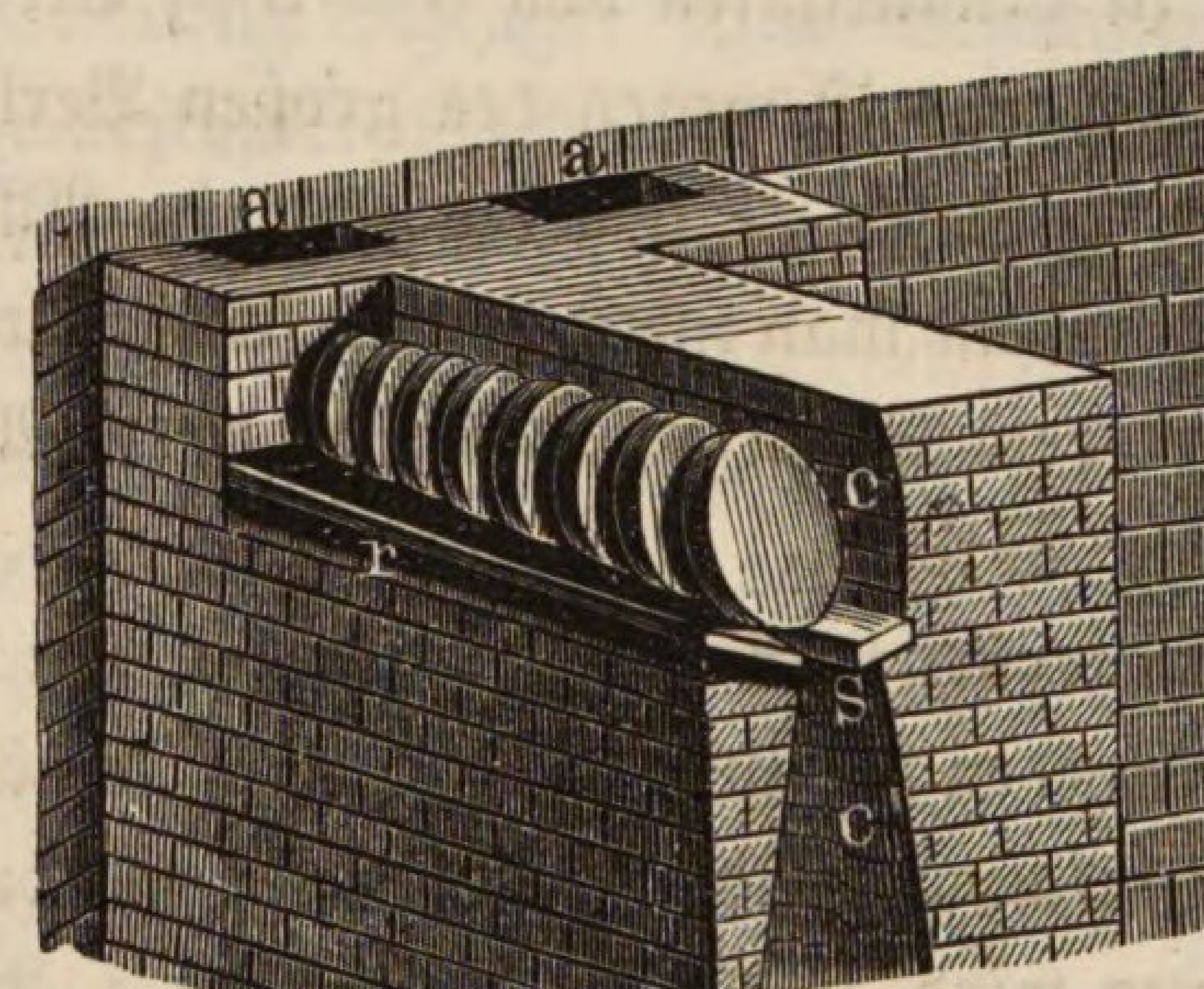


Fig. 17 B.

Saigerheerden der Luftzutritt durch Umgebung mit glühenden Kohlen größtentheils abgehalten wird und das Blei dort metallisch abfließen kann, während es in den Darröfen durch gestatteten Luftzutritt oxydirt und größtentheils als Glätte erhalten wird. Sobald nun während des Darrprozesses die zu Anfange dünnflüssige dunkle Schlacke anfängt, nur spärlich und mit rother Farbe bei größerer Zähigkeit in den Darrgassen auftritt, zieht man die abgedarrten Kienstöcke (Darrlinge) in ein mit Wasser gefülltes Bassin, wobei die silberhaltige oxydirte Kruste, welche sich beim Garmachen verschlacken würde, als sogenannter Pickschiefer mit 75—80% bleihaltigem Kupfer und $1^1/_2$ Loth Silber im Ctr. abspringt. 130 Ctr. Kienstöcke sollen in 12—14 Stunden Zeit mit 7 Malter Röstehol̲z etwa 89 Ctr. Darrlinge, 35 Ctr. Darrschlacke und 14 Ctr. Pickschiefer liefern.

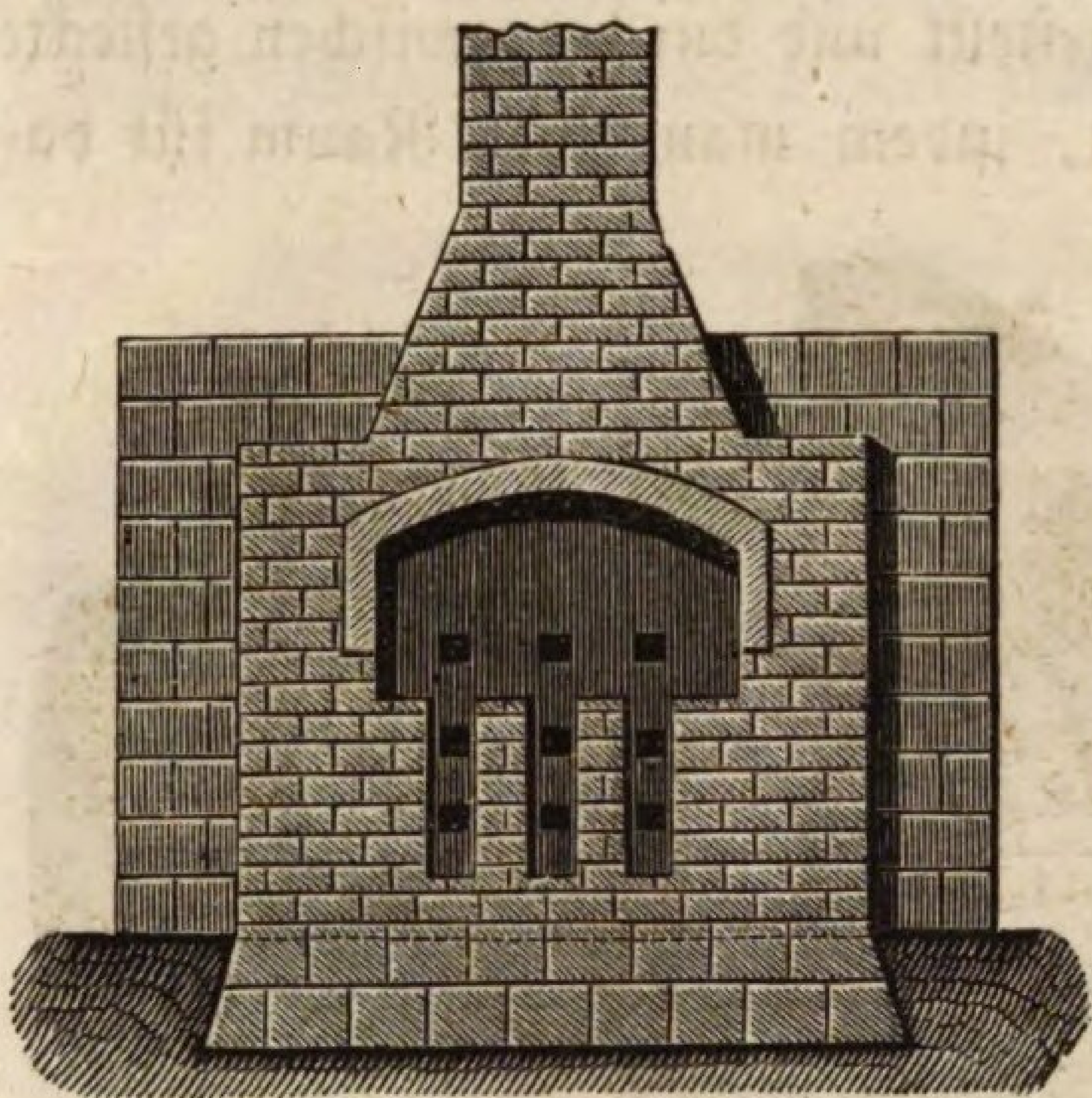


Fig. 17 C.

Die Darrlinge oder abgedarrten Kienstöcke (mit etwa 85—90% Kupfer und 1—$1^1/_2$ Loth Silber im Ctr.) werden zu Quantitäten von 3—$3^1/_2$ Ctr. im kleinen Heerde gar gemacht.

Uebrigens ist wegen des großen Verlustes, den der Saigerprozeß mit sich führt, dieser in neuerer Zeit im Allgemeinen sehr in den Hintergrund getreten, indem man meistens den silberhaltigen Producten des Kupferschmelzprozesses (dem Stein) das Silber durch Amalgamation entzieht (siehe hierüber beim Silber).

Um ferner noch einige Blicke auf den Kupferhüttenprozeß zu werfen, wie er in Schweden gehandhabt wird, mag erwähnt werden, daß das Rohschmelzen oder Suluschmelzen dort gewöhnlich in Sumpföfen (s. S. 181 Bd. I.) vorgenommen wird. So verhüttet man z. B. bei Linköping in Ostgothland in Schweden, Erze, welche aus einem innigen Gemenge von Kupferkies, Schwefelkies und Zinkblende, mit wechselndem Kupfergehalt, nebst kupferarmen Erzen, welche hauptsächlich aus Quarz und kieselhaltigen Mineralien bestehen. Diese werden in Haufen geröstet (früher in Stadeln) und dann in Sumpföfen von 10 Ellen Höhe, über der Form, und $3^1/_2$ Ellen Breite in dem Bauche verschmolzen. Der Erzsatz wird gewogen, aber die Kohlensätze werden dem Urtheile des Arbeiters überlassen. Der Kupferstein mit 25—30% Kupfer wird in große Stechheerde abgelassen und in möglichst dünne Scheiben gerissen; die reine Schlacke wird abgesetzt, die unreine wieder ins Schmelzen gegeben. Das Rösten des Kupfersteins geschieht in Stadeln. Die Rohkupferarbeit mit dem gerösteten Kupferstein wird in, nach Art der

Tiegelöfen, zugemachten Schachtöfen ausgeführt. Das Garmachen des Rohkupfers vollbringt man auf kleinen Heerden u. s. w. Zu Fahlun in Schweden werden Erze verhüttet, welche aus einem von Schwefelkies, Bleiglanz, Zinkblende, Arsenikkies, Hornblende, Granat, Quarz rc. begleiteten Kupferkies mit $^1/_2$—30% Kupfer verarbeitet, durchschnittlich mit 2—3% Kupfer in Haufen geröstet. Das Verschmelzen geschieht in Sumpföfen von 7—11 Fuß Höhe ohne Rast, mit großem weitem Gestelle, mit offener Brust, nebst einem Vortiegel und 3 Formen in der Rückwand (s. S. 180 Bd. I.), unter Zuschlag von 10—30% Schwarzkupferschlacke. Das Schmelzen ist durch die Beschaffenheit der Erze erleichtert, denn das vorhandene Eisenoxydul und der Quarz bedingen eine leichtflüssige Schlacke und der ein wenig eingemischte Kalkstein und Glimmerschiefer können keinen Nachtheil verursachen. Es wird in 20—40 Stunden einmal abgestochen, der Abstich beträgt 25 selbst 60 Ctr., es fallen durchschnittlich 14—18% Roh- oder Kupferstein mit 8—13% Kupfer und 65—75% Rohschlacke. Als Beispiel der Beschickung des Rohsteinfalls und Kohlenverbrauchs mag Folgendes erwähnt werden. Eine Beschickung besteht z. B. aus 44 Quarzerz, 26 Kieserz, 30 Schwarzkupferschlacke. Hiervon wurden in 24 Stunden 13500 Pfd. verschmolzen und lieferten 1840 Pfd. Rohstein, wobei der Kohlenaufgang für 100 Pfd. Beschickung 3,1 Cubikfuß betrug. Eine Beschickung aus 14 Quarzerz, 46 Kieserz, 10 Schwarzkupferschlacke, von der in 24 Stunden 19800 Pfd. verschmolzen wurden, lieferte 3450 Pfd. Rohstein, wobei 100 Pfd. Beschickung, 2,2 Cubikfuß Kohlenaufgang erfordert wurde.

Der durch die Sulusschmelzung gefallene Kupferstein wird einer 4—5maligen Röstung in Stadeln 5—7 Wochen lang unterworfen und dann in Schachtöfen mit engerem Gestell, als die Rohöfen haben, bei Zusatz von Quarz oder geröstetem quarzigem Erz, aus Schwarzkupfer mit 70 oder 90% Kupfergehalt, verschmolzen, welches im kleinen Heerde gar gemacht wird. Jeder in 30—50 Stunden erfolgende Abstich liefert 20—30 Ctr. Schwarzkupfer, mit welchem höchstens $^1/_4$ desselben an Dünnstein, so wie außerdem Schlacken erfolgen, welche ins Rohschmelzen gehen. — Der Dünnstein aus Schwefeleisen, Schwefelkupfer und Zink bestehend, ist viel strengflüssiger als der Kupferstein.

Zu Röraas in Norwegen wird ein Erzgemenge von Kupferkies, Buntkupfererz, Schwefelkies, Blende und Bleiglanz mit durchschnittlich 5% Kupfer in Haufen geröstet; in Halbhohöfen auf Rohstein verschmolzen, dieser todt geröstet, auf Schwarzkupfer verarbeitet und dieses letztere im kleinen Heerde gar gemacht.

Schweden und Norwegen sollen jährlich 42000 Ctr. Kupfer ausbringen.

Zu Dillenburg im Nassauischen wird Kupferkies mit 20—22% Kupfer verhüttet, zu welchem Zweck der Kupferkies einmal geröstet wird, wobei 100 Ctr. Erz, 0,3 Klafter à 144 Cubikfuß (rheinländische) Rösteholz und 7,27 Zain à 17,7 Cubikfuß (rheinländisch) Holzkohlen gehen. Das geröstete Erz wird im Brillenofen bei 14—18tägigen Campagnen verschmolzen, wobei man in 24 Stunden 50—60 Ctr. Erz mit 7—8 Tonnen Kohks à 4 Scheffel verhüttet und 43,3% Rohstein erhält, welcher nach dreimaligem Rösten in Brillenöfen concentrirt wird. Hierbei fallen 29% Schwarzkupfer und 37% Concentrationsstein, welcher letztere nach dreimaligem Rösten auf Schwarzkupfer und Dünnstein verschmolzen wird. Beim Garmachen des Schwarzkupfers im kleinen Heerde erhält man in 12 Stunden etwa 12 Ctr. Garkupfer mit 7—8 Zainen Holzkohlen und bringt 95% davon aus.

Gewinnung des Kupfers durch den Flammenofenprozeß.

Englische Methode. Das englische Verfahren oder das Zugutemachen der Erze in Flammenöfen beruht im Wesentlichen auf denselben chemischen Grundsätzen, nach welchen die Gewinnung in den Schachtöfen ausgeführt wird. Dies Verfahren besteht in einem Rösten der Erze, in einem reducirenden und solvirenden Schmelzen des Röstgutes auf Stein, in einer mehrmaligen Röstung und Concentration des Steins, in einem Verschmelzen des Concentrationssteins und dem Raffiniren desselben. Während bei den reducirenden und solvirenden Schmelzungen der gerösteten Erze und Steine in Schachtöfen, Kohlen und Kohlenoxydgas hauptsächlich als Reductionsmittel dienen, spielt bei der gleichnamigen Flammenofenarbeit der Schwefel, der beim Rösten unzersetzt gebliebenen Schwefelmetalle die Hauptrolle als Reductionsmittel, indem derselbe die gebildeten Oxyde und Salze unter Bildung von schwefliger Säure zerlegt. Außerdem findet beim Garmachen des Schwarzkupfers, wie schon erwähnt, die Abweichung statt, daß dasselbe gleich hammergar gemacht wird. — Da endlich die Schlacken beim Verschmelzen der Kupfererze im Flammenofen gewöhnlich kupferreicher ausfallen als vom Schachtofenbetriebe, so ist eine mehrmalige Concentrationsarbeit erforderlich.

Im Allgemeinen werden folgende Operationen ausgeführt. Die Röstung der schwefelhaltigen Erze, das Erzschmelzen auf Roh- oder Broncestein, Röstung des Rohsteins, die Concentrationsarbeit oder Darstellung verschiedener Concentrationssteine, die Schwarzkupferarbeit und das Raffiniren des Schwarzkupfers.

Das Rösten der kiesigen Erze wird auf der Sohle eines sehr großen Flammenofens, unter häufigem Umharken durch ein oxydirendes Feuer vor-

genommen. Die Einrichtung eines solchen Ofens, dessen Heerd eine mehr elliptische Gestalt, von 18 und 15 Fuß Durchmesser hat, erhellt aus beifolgenden Figuren 18 A u. B. Die Sohle des sechseckigen Heerdes (Fig. 18 B) wird aus Quarzsand gebildet; 4 Arbeitsthüren r gestatten das Wenden der Erze, welche mittelst der Trichter T, nachdem sie gepocht, gewaschen und

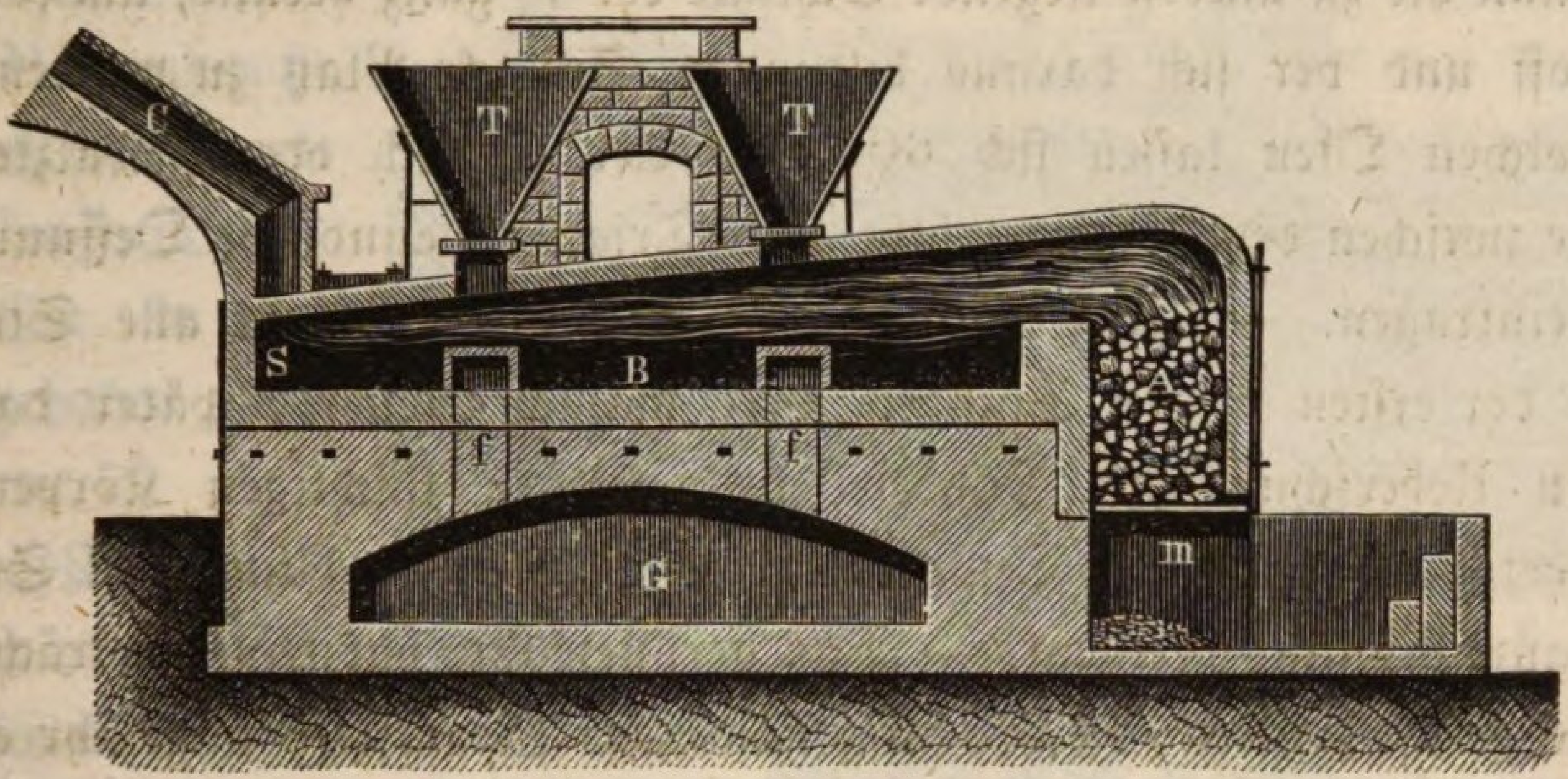


Fig. 18 A.

gattirt sind, auf die Heerdsohle B gestürzt, und nach erfolgter Abröstung, durch die mit gußeisernen Platten verschließbaren Kanäle K in das Gewölbe G geschafft werden.

Die Flamme theilt sich über dem Heerde gegen die zwei an den Seiten angebrachten Füchse s, durch welche die Ver-

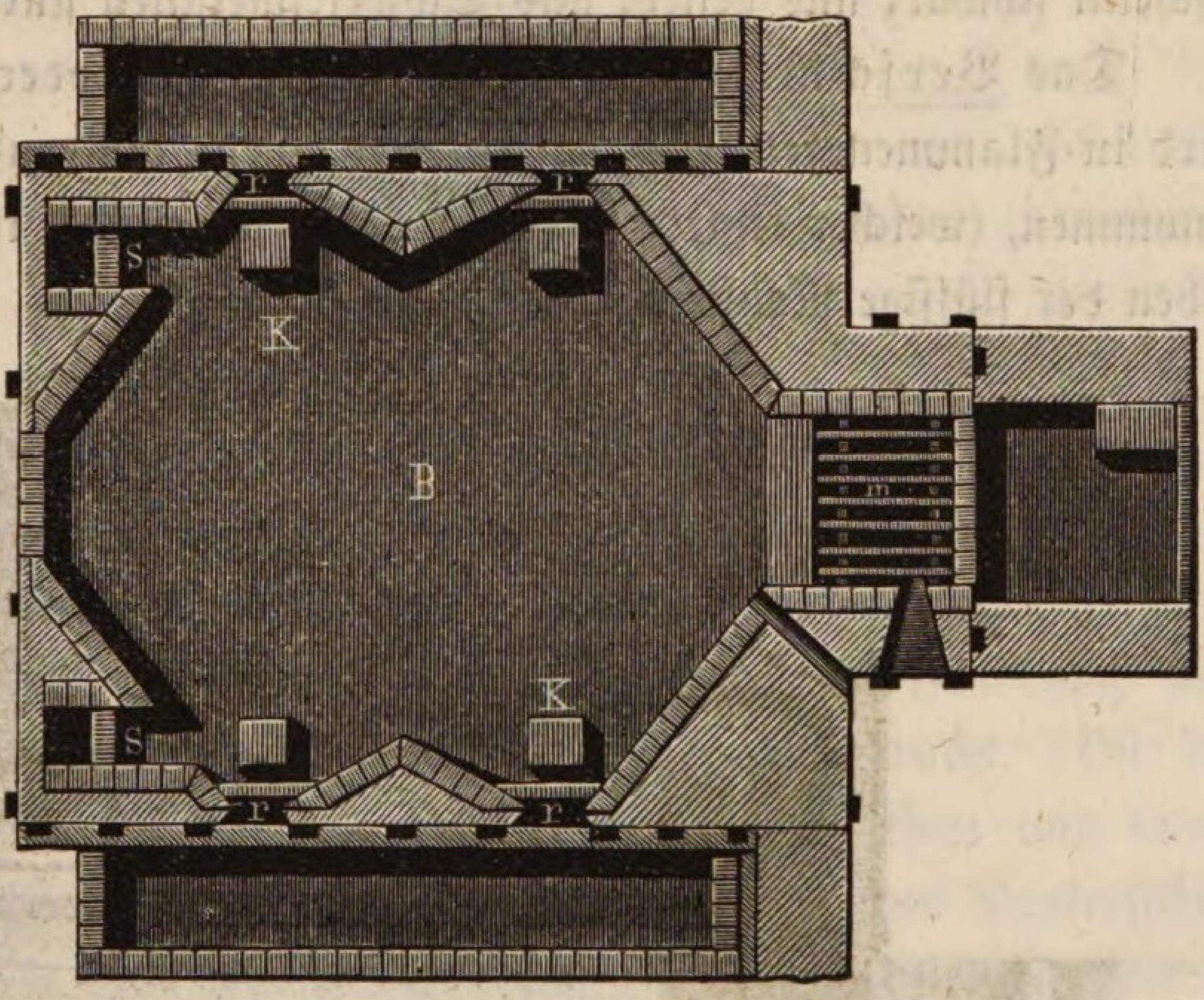


Fig. 18 B.

brennungsgase in die Esse C gelangen; als zur Feuerung (A über dem Roste m) dienender Brennstoff wird gewöhnlich bei diesen Oefen, die in England auf allen Hütten mit wenigen Abweichungen, eine ziemlich ähnliche Construction haben, eine schwer verbrennliche Anthracitkohle mit sehr aschenreichen Steinkohlen benutzt. Die Asche dieser Stoffe sintert in der hohen Temperatur des Ofens zu einer rissigen, zerklüfteten, halbgeschmolzenen Schlacke zusammen, die den eigentlichen Rost bildet, indem diese Massen bloß auf starken breiten Eisenstäben ruhen. Die Luft dringt von unten ein, wird dort vorgewärmt und gelangt durch zahlreiche und gespaltene Risse zu dem glühenden Brenn-

stoff, dort vorzugsweise ein Gemenge von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff, — also eine Art Generatorgase — bildend. Diese bringt man über dem Heerde erst zur Verbrennung, indem man durch Seitenkanäle o reichlich Luft einströmen läßt, die nicht nur für die Oxydation der Verbrennungsgase, sondern auch für die Röstung der Erze völlig ausreicht. Von Zeit zu Zeit nimmt man die zu unterst liegende Schlacke bei F ganz heraus, um so neuem Brennstoff und der sich daraus bildenden Schlacke Platz zu machen. In einem solchen Ofen lassen sich 60—70 Ctr. Schlich oder gewalzte Erze, durch die zwischen dem Ofengewölbe und Trichter befindliche Oeffnung auf einmal eintragen. — Das Stören und Wenden geschieht alle Stunden; während der ersten 6—8 Stunden wird mäßig gefeuert, später dagegen, wenn ein Ueberschuß von Schwefel und andern flüchtigen Körpern sich vermindert hat, wird die Temperatur gesteigert und binnen 12 Stunden ist die ganze Röstung beendigt. — Das geröstete Erz hat keinen beträchtlichen Gewichtsverlust erlitten, da der aufgenommene Sauerstoff ungefähr eben so viel beträgt, als der abgeröstete Schwefel und das verflüchtigte Arsen. Es erscheint schwarz und besteht aus Schwefelmetallen und Metalloxyden.

Das Verschmelzen des gerösteten Erzes oder das Rohschmelzen wird in Flammenöfen (Fig. 19 A) mit einem muldenförmigen Heerde vorgenommen, (welcher letztere in Figur 19 B abgebildet ist), damit sich in demselben der flüssige Rohstein ansammeln kann.

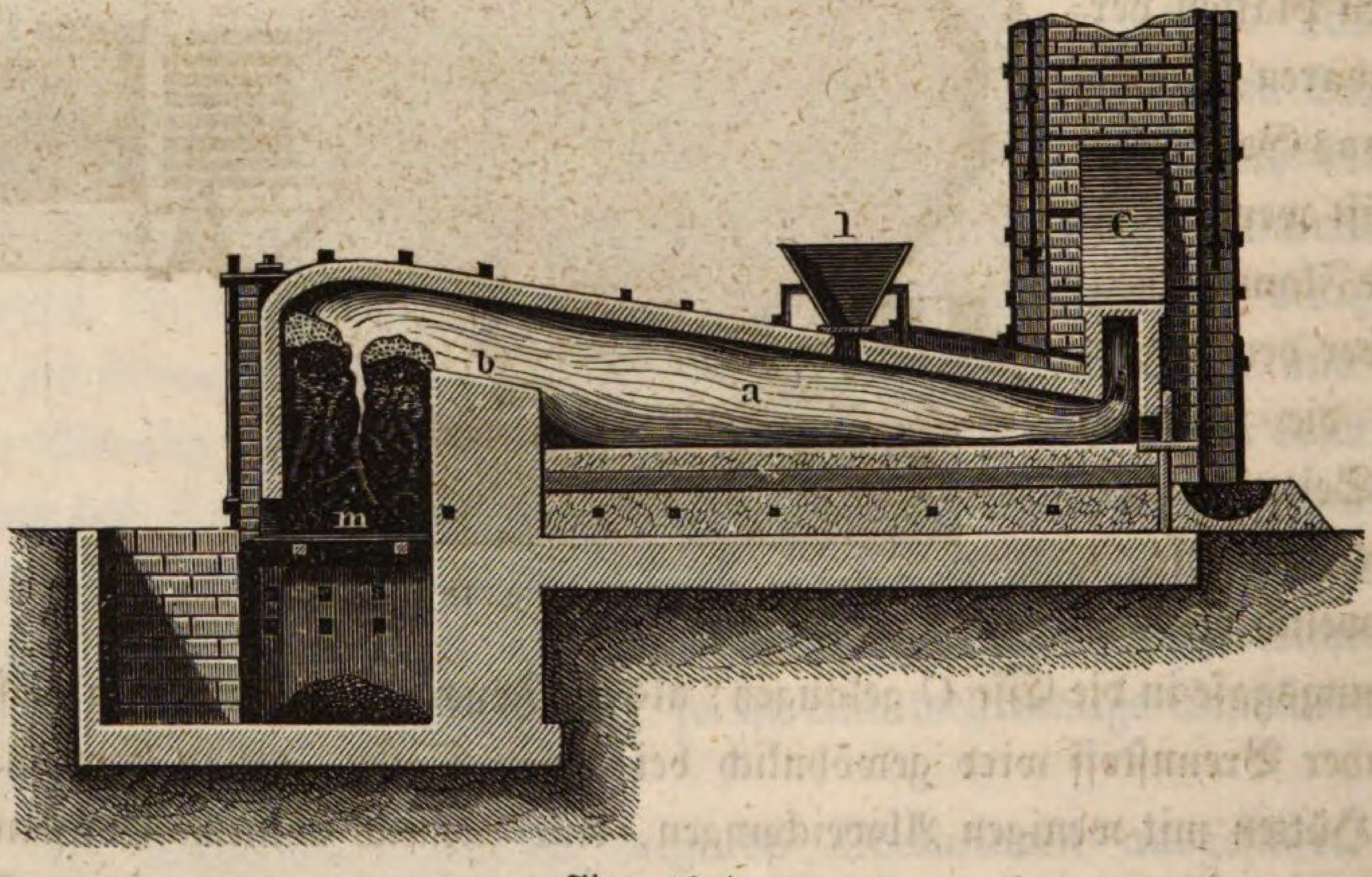


Fig. 19 A.

Die Hauptheile dieses Schmelzofens, der von dem Röstofen etwas abweicht, sind folgende: a ist die Schlackensohle des gegen seine Mündung verengerten muldenförmigen Heerdes; D der Rostfeuerung gegenüberliegende Arbeitsthüren; f die Heizthür; b Feuerbrücke, über welche die Flamme vom Roste m auf a schlägt, i ein mit der Esse C in Verbindung stehender Fuchs;

F F sind Sandtiegel oder Mulden, welche zur Aufnahme der Schlacken dienen. E ist ein mit Wasser gefüllter Behälter, in welchem durch die Rinne r der flüssige Stein, das hauptsächlichste Schmelzproduct, aus dem Heerde abgeleitet wird. x ist eine Röhre für das Zuleiten des Wassers; k eine Winde, mittelst welcher ein in dem Behälter E angebrachten Blechcylinder mit den Kupferstein-Granalien in die Höhe gehoben werden kann.

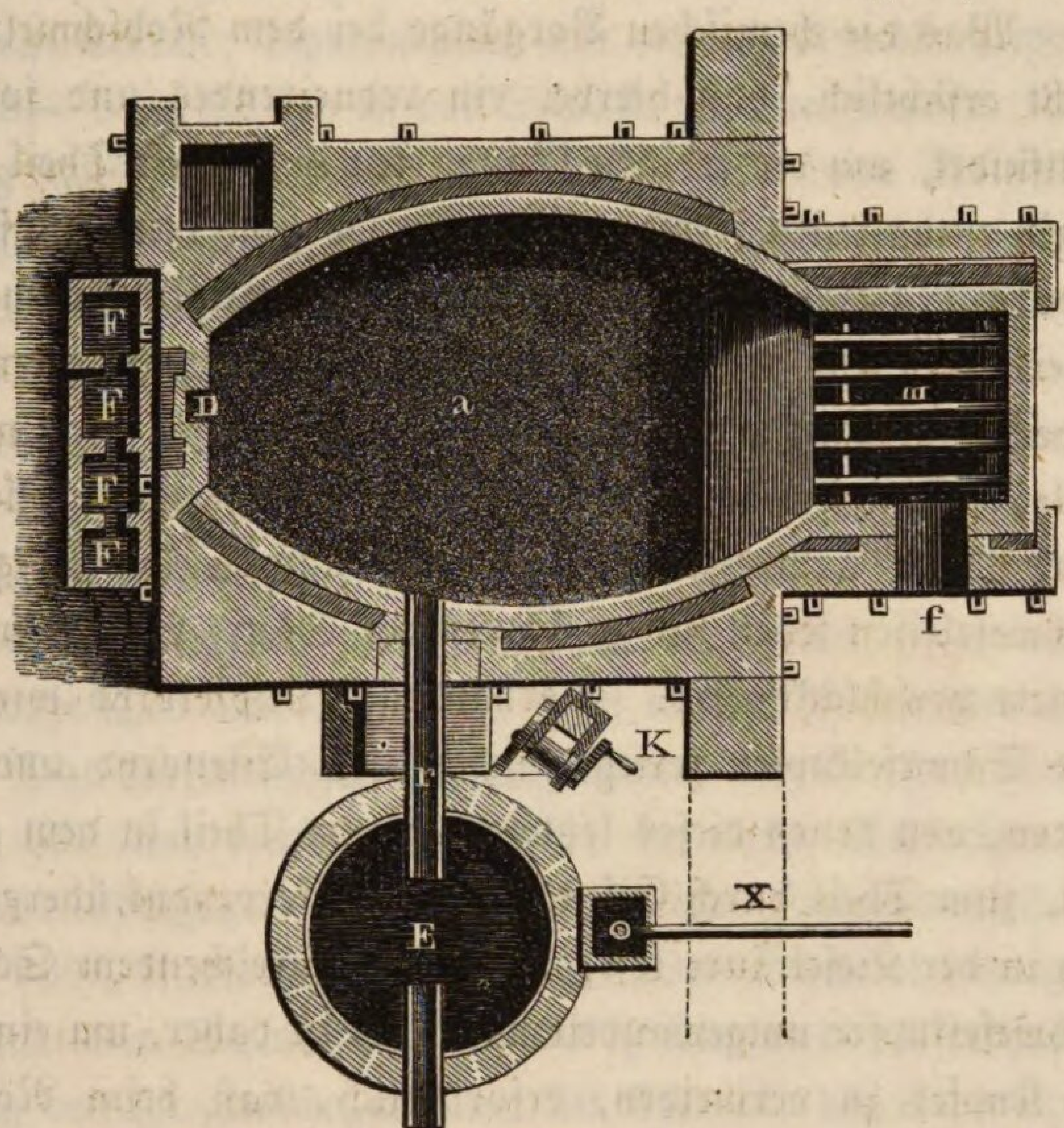


Fig. 19 B.

Der Ofen wird mit etwa 30 Ctr. gerösteten Erzes durch den Trichter l besetzt, welches auf dem Heerde gleichförmig ausgebreitet und mit Schlacke vom Verschmelzen des gerösteten Kupfersteins geröstet wird; außerdem pflegt man noch ungeröstete Erze, von geringem Kupfergehalt und, je nach der Beschaffenheit der Erze, Kalk, Sand, Flußspath 2c. als Flußmittel zuzuschlageu. Nach dem Verschluß der Arbeitsthüren wird dann durch fortwährende Unterhaltung der Feuerung und Steigerung der Temperatur die Masse bald in Fluß gebracht. Ist der flüssige Zustand eingetreten, so wird die Arbeitsthür geöffnet und durch lebhaftes Umrühren die möglichst vollständige Sonderung des Kupfersteins von der Schlacke bewirkt. Nach dem Umrühren wird die Arbeitsthür wieder geschlossen, und die Temperatur wieder auf den höchsten Grad gesteigert. Kurze Zeit nach dem Umrühren wird dann mittelst einer eisernen Kratze durch die geöffnete Arbeitsthür die flüssige Schlacke (gewöhnlich ein Gemenge von einfachen und zweifachen kieselsauren Verbindungen) in Sandbetten abgelassen, indem man durch die Trichter wieder eine neue Füllung Erz nachträgt, bis der muldenförmig vertiefte Heerd, was nach der zweiten oder auch wohl der dritten Füllung erst der Fall ist, mit flüssigem Kupferstein angefüllt ist. Diesen läßt man dann in einem dünnen Strahl, in einen vor dem Ofen angebrachten Wasserbehälter fließen, um ihn granuliren, um ihn so für die folgende Röstung geeigneter zu machen. —

Binnen 24 Stunden kann der Ofen 5 mal besetzt werden. — Der erhaltene Kupferstein enthält im Durchschnitt 33% Kupfer mit Schwefel und Schwefeleisen verbunden. Der Verlust an Kupfer, welches in Rohschlacken übergeht, beläuft sich ungefähr auf $5^1/_2$%.

Was die chemischen Vorgänge bei dem Rohschmelzen anbetrifft, so ist leicht ersichtlich, daß hierbei ein reducirendes und solvirendes Schmelzen stattfindet, um die erdigen Gangarten und einen Theil der in den gerösteten Erzen enthaltenen fremden Metalloxyde von dem Kupfer zu entfernen, um dadurch den Hauptzweck der Schmelzung, das Kupfer im Stein anzusammeln, zu erreichen und möglichst kupferfreie Schlacke zu erzeugen, wiewohl dieser Zweck nicht ganz erreicht wird. Der Schwefel spielt natürlich eine Hauptrolle, indem die unzersetzt gebliebenen Schwefelmetalle beim Schmelzen in sehr hoher Temperatur die Oxyde und Salze zerlegen. Eisenoxyd mit Schwefeleisen setzen sich zu schwefliger Säure und Eisenoxydul um, welches letztere verschlackt wird. Vorhandenes Kupferoxyd wird vom Schwefeleisen und Schwefelkupfer zerlegt, indem sich Eisenoxyd und metallisches Kupfer bilden, von denen dieses letztere sich zum Theil in dem gebildeten Stein auflöst, zum Theil durch Eisenoxyd in Kupferoxydul übergeführt wird, welches sich in der Kieselsäure löst, aber bei hinreichendem Schwefeleisen wieder in Schwefelkupfer umgewandelt wird; es ist daher, um einen zu großen Verlust an Kupfer zu vermeiden, erforderlich, daß beim Rösten soviel Schwefel zurückgehalten wird, daß beim Schmelzen außer dem für Entfernung des Sauerstoffs nöthigen Schwefel eine hinreichende Menge zur Aufnahme des Kupfers übrig bleibt.

Das **Rösten des Kupfer- oder Broncesteins** wird gewöhnlich in denselben Flammenöfen vorgenommen, in denen das Erz geröstet wurde. Der granulirte Stein wird ebenso, wie das Erz, unter stetem Wenden und langsam verstärktem Feuer, gegen das Ende bei etwas höherer Temperatur, als beim Rösten des Erzes so abgeröstet, daß ein Zusammenschmelzen vermieden wird. Der Röstprozeß für 89 Centner soll etwa 36 Stunden in Anspruch nehmen. Nach dem Verfahren zu Swansea machen 60—70 Ctr. granulirter Kupferstein eine Ofenbeschickung (Charge) aus, welche unter einem Aufwande von 33 Ctr. Kohlen schon binnen 24 Stunden beendigt sein soll.

Der geröstete Broncestein wird nun der **Concentrationsarbeit** unterworfen, welche in denselben Flammenöfen vorgenommen wird. Zunächst wird ein Verschmelzen des Steins auf gewöhnlichen weißen Concentrationsstein vorgenommen, indem man den gerösteten Rohstein mit Kupfererzen zu beschicken pflegt, die fast gar kein Schwefeleisen, sondern hauptsächlich Schwefelkupfer, Kupferoxyd und Quarz enthalten, damit der Sauerstoff der

Oxyde mit dem Schwefel schweflige Säure bildet, und sich das ganze Kupfer mit überschüssigem Schwefel zur Bildung von Stein vereinigt, das oxydirte Eisen aber von der Kieselerde verschlackt wird; jedoch wird dieser Zweck in der Praxis, ohne Entstehung reicher Schlacken und Reduction zu metallischem Kupfer nicht erreicht; letzteres kann nur verhindert werden, wenn 4 — 8% Eisen und 3—5% Kupfer in der Schlacke gelassen werden.

Die Schmelzung selbst wird in ähnlicher Weise, wie beim Rohsteinschmelzen geleitet. Der wesentliche Charakter des Prozesses ist die Einwirkung des Schwefeleisens im Stein auf das Kupferoxydul der Schlacke, wobei Schwefelkupfer und Eisenoxydul entstehen. Der erfolgte weiße Stein hat fast die Zusammensetzung des Kupferglanzes und wird in Sandformen abgestochen; — die Schlacken werden je nach ihrem Gehalt entweder in Schlacken- oder ins Rohsteinschmelzen gegeben. Sie haben etwa das Ansehen von Eisenfrischschlacken und bestehen der Hauptsache nach aus etwa 50% Kieselsäure, 34 Eisenoxydul, 5 Kupferoxydul, nebst einigen Erden und auch mitunter Zinnoxyd. Das wesentlichste Schmelzproduct des weißen Concentrationssteins hat eine weißgraue Farbe, die beim Schmelzen in Stangen in eine blaue übergeht. Die durchschnittliche Zusammensetzung desselben muß etwa 73% Kupfer, 6,5% Eisen, 20,5 Schwefel betragen, wiewohl bei schlecht geleiteter Schmelzung nur 60% Kupfer darin enthalten sind. Die Beschickung beträgt gewöhnlich etwa 20 Ctr. und die Schmelzzeit dauert ungefähr 5 — 6 Stunden.

Ein anderes Verschmelzen des gerösteten Broncesteins mit gerösteten Erzen von mittlerem Gehalt, liefert einen blauen Concentrationsstein, einen sehr reichen und reinen Stein zur Darstellung einer besseren Kupfersorte; für diesen Zweck giebt man reine und reiche Kupferkiese und sonstige reine Zuschläge, welche von der Schmelzung des Heerdes und der Ofenwände stammen, in die Schmelzung. Das Schmelzen selbst wird ähnlich wie das Rohsteinschmelzen geleitet. Der dabei erfolgende blaue Stein enthält häufig ausgeschiedenes metallisches Kupfer. Durch Verschmelzen kupferreicher Schlacke, welche vom Verschmelzen des gerösteten Rohsteins, des blauen Steins und dem Röstschmelzen des weißen Extrasteins, zwei später folgenden Operationen, fällt, stellt man einen sehr reinen weißen Stein dar, welcher bei weiterer Bearbeitung das beste Kupfer liefert. Derselbe bildet sich durch Einwirkung des Kupferoxyduls der reichen Schlacken auf den vorhandenen quarzigen Kupferkies, welcher nebst Walzwerkabfällen, der Beschickung beigemischt worden ist. Bei schwefelreicherer Beschickung entsteht ein rother Stein, welcher dem blauen Steine ähnlich ist und sich nur von diesem durch den gewöhnlichen Mangel an metallischem Kupfer, durch einen dichteren Bruch und einen größeren Kupfer-

gehalte unterscheidet. Unter dem Steine befinden sich zwei verschiedene Schichten, eine untere als ein sehr unreines Schwarzkupfer (Böden) und eine obere, (harter Stein), aus einer spröden Legirung von Kupfer und Zinn bestehend. Es folgt nun das Röstschmelzen des blauen Steins auf weißen Extrastein, um das Kupfer weiter zu concentriren und zu reinigen, für welchen Zweck der Stein zunächst geröstet und dann bei höherer Temperatur geschmolzen wird, um durch die aus den Sandformen anhaftende Kieselsäure die fremden Metalloxyde zu verschlacken.

Als weitere Fortsetzung folgt eine Röstschmelzung des weißen Extrasteins auf einen Concentrationsstein. Zu dieser Operation benutzt man den eben erwähnten weißen Extrastein, den weißen und rothen Stein vom Schlackenschmelzen, unter Zusatz von Ziegelsteinen, Heerdsohle und Thon. Das beim Rösten gebildete Kupferoxyd wirkt beim Schmelzen entweder direct auf die Schwefelmetalle, oder geht als Kupferoxydul in die Schlacke, von wo aus sich dasselbe mit dem Schwefeleisen des Steins umsetzt. Die ganze Operation geht schneller von Statten als die vorige. Als Producte fallen dabei die Concentrationssteine zweiter C. (Regule), ein Schwefelkupfer von durchschnittlich 81% Kupfergehalt, ferner 11% Kupfer enthaltende Schlacke, welche, wie erwähnt, wegen ihres reichen Gehalts besonders verschmolzen werden muß, und endlich ein sehr schwarzes Kupfer (kupferhaltige Böden), welches etwa 92% Kupfer und einige Procente fremde Metalle auch wohl eine Legirung von Zinn enthält.

Es wird nun zur Roh- oder Schwarzkupferarbeit geschritten, und zu dem Ende werden der zweite Concentrationsstein, der früher erwähnte gewöhnliche weiße Stein und das unreine Schwarzkupfer weiter verarbeitet, um den noch vorhandenen Schwefel als schweflige Säure zu entfernen, sowie durch Verglasung und Verschlackung die fremden Beimengungen wegzuschaffen. Der Sauerstoff des vorhandenen Kupferoxyduls soll den Schwefel des Schwefelkupfers zu schwefliger Säure oxydiren, durch deren Entweichen das Kupfer porös und blasig gemacht wird.

Um diesen Zweck zu erreichen, wird zunächst eine Röstung vorgenommen, indem man einen Luftstrom durch in dem Ofen angebrachte Kanäle über das glühende Kupfer streichen läßt. Man setzt etwa 25—30 Stücke auf der Heerdsohle auf und läßt das Glühfeuer, je nach der größeren oder geringeren Unreinheit des Kupfers, 12—24 Stunden lang wirken. Im Anfange darf die Hitze nicht bis zum Schmelzen gehen und nur gegen das Ende wird sie gesteigert. Man pflegt daher 4 Perioden bei dieser Arbeit zu unterscheiden: teigige Schmelzung, Abkühlung (Setzen), Aufschmelzung und plötzliche Steigerung der Temperatur bei Zuschlag von reichen quarzigen Kupfererzen, wobei eine Einwirkung des überschüssigen Kupferoxyduls und der übrigen

Oxyde auf die Kieselerde erfolgt. Das endlich abgestochene Kupfer wird in Sandformen abgestochen und zeigt sich sowohl auf der Oberfläche mit schwarzen Blasen bedeckt, als auch im Innern blasig, weshalb es den Namen Blasenkupfer erhalten hat. Es ist ein ziemlich reines von Schwefeleisen und anderen Metallen fast befreites Rohkupfer, (reiner als das rohgare Kupfer der deutschen Hütten) von etwa 97,5—99% Kupfergehalt. Die bei diesem Prozeß fallenden Schlacken enthalten viel Kupferoxydul und selbst metallisches Kupfer. Man pflegt sie daher beim Rohschmelzen zuzuschlagen. Der letzte Prozeß besteht nun in dem Garmachen oder Raffiniren des Schwarzkupfers, welches in Flammenöfen vorgenommen wird, die von den Schmelzöfen nur wenig abweichen, nämlich nur insofern, daß sie ein höheres Flammengewölbe besitzen, und daß der Heerd gegen die vordere Seite des Ofens hin (nach der Arbeitsthür) etwas geneigt ist, um von dort aus das Garkupfer aus einem in der Nähe der Vorderwand angebrachten Sumpf (einer 6 Fuß hohen Aushöhlung) ausschöpfen und dann in Formen gießen zu können. Die Sohle des Heerdes ist aus einer etwa 30 Zoll tiefen Sandschicht gefertigt. Zum Grundriß hat der Heerd eine elliptische Gestalt, dessen Durchmesser, je nach Umständen abweicht, d. h. je nachdem eine größere oder kleinere Menge Rohkupfers gar gemacht werden soll. Das in Form gegossene Rohkupfer wird nun gewöhnlich zu 100—200 Centner, d. h. zu 7—10 Tonnen, auch wohl nur von 4—5 Tonnen auf den Heerd gesetzt und zu Anfange unter mäßiger, später unter verstärkter Hitze geschmolzen, welches im Verlauf von 18 Stunden geschehen ist. Die auf der Oberfläche des flüssigen Kupfers ausgeschiedene dünne Schlackenschicht wird nun abgezogen, welche sich roth, schwer und sehr kupferoxydulhaltig zeigt.

Gleichzeitig wird eine Probe mittelst eines Eisens aus dem Metallbade zur Beurtheilung herausgenommen und zeigt sich hiernach das Kupfer zum Garmachen geeignet, welches aus dem Bruche des Kupfers (dem Gehalte an Oxydul) der Hitze des Ofens erkannt wird, so schreitet man zur Reduction des nicht ausgeschiedenen Kupferoxyduls. Man ersieht aus der Probe mit anderen Worten, ob der Oxydationsprozeß zur Entfernung fremder Beimengungen, namentlich des Eisens und Schwefels, zur Absonderung der oxydirten Metalle als Schlackenschicht lange genug fortgesetzt ist. Ist die Heerdgare erreicht, so sucht man den Theil des gebildeten Kupferoxyduls, welcher nicht abgeschieden, sondern in dem flüssigen Kupfer aufgelöst ist, nicht durch einen besonderen Prozeß, wie bei der continentalen Methode, sondern nur als eine Abtheilung des Garmachens dadurch zu entfernen, daß die Oberfläche des Metalls mit Holzkohlenlösche bedeckt und das Metallbad mittelst lufttrockner Holzstangen umgerührt wird. Die letzte Operation, das Polen, wird so lange unter öfterem Zusatz von Kohlenlösche fortgesetzt,

bis der Garmacher sich durch mehrere Proben von der Hammergare überzeugt hat.

Während des Polens wird eine heftige Gasentwicklung, ein starkes Aufschäumen wahrgenommen, welches zum Theil von den letzten Spuren der Beimengung namentlich des Schwefels, hauptsächlich aber von den aus dem verkohlenden Holzstamme sich entwickelnden, auf das Kupferoxydul reducirend wirkenden Gasen herrührt. Man pflegt daher ein Dicht- und Zähpolen zu unterscheiden. Ersteres ist nur ein Steigen des Kupfers, letzteres ein Aufschäumen.

Ist nun die Gare eingetreten, zeigt sich das Korn der Kupferproben (Zain) fein und geschlossen, die Farbe lichtroth, völlig hämmerbar, ohne Kantenrisse zu erhalten, so wird zum Ausschöpfen geschritten und das Kupfer in eiserne Formen gegossen, deren Größe verschieden ist.

Die ganze Operation des Garmachens nimmt ungefähr 24 Stunden in Anspruch und muß ein Product an raffinirtem Kupfer liefern, welches nicht zu jung und nicht übergar ist, überhaupt die früher angegebenen Eigenschaften besitzt und von fremden Beimengungen möglichst frei ist (siehe hierüber das früher Gesagte, bei der deutschen Methode und zu Anfange des Kupfers).

Da beim englischen Flammenofenprozeß das Rösten der Erze das Schwarzkupferschmelzen, und das Raffiniren des Schwarzkupfers sehr zweckmäßig ausgeführt wird, aber das Verschmelzen der Erze wegen des unreinen Ausbringens und eines nicht unbedeutenden Metallverlustes durch zu reiche Schlacke weniger vortheilhaft ist, so hat man auf mehreren deutschen Hüttenwerken den Schachtofenbetrieb mit dem des Flammenofens vereinigt, indem man ersteren für die Schmelzung der Erze und Steine, letzteren für das Schmelzen des Schwarzkupfers und das Raffiniren anwendet. Auf einigen Hütten, wie zu Mansfeld und Freiberg wird jedoch das Concentriren der Steine in den Flammenöfen ausgeführt. Als Beispiel mag hier kurz der Mansfelder Hüttenprozeß Erwähnung finden, durch welchen der schon erwähnte dort vorkommende Kupferschiefer verarbeitet wird. — Die Zusammensetzung des Kupferschiefers ist früher erwähnt worden. Man röstet denselben in Haufen und erhält dann in dem gebrannten Schiefer eine Zusammensetzung von Kieselerde, Thonerde, Talkerde, Eisenoxyd, Kupferoxyd, Kalkerde und mitunter noch etwas Schwefel. Dieser gebrannte Schiefer wird in Schachtöfen verschmolzen, für welchen Zweck man den gewöhnlich kalkigen Schiefer mit thonigem und sandigem gattirt und nach Erforderniß Flußspath, außerdem Schlacken vom Roh-, Concentrations- oder Schwarzkupferschmelzen zuschlägt. Das Verschmelzen der Beschickung geschieht mit Kohlen oder Kohks oder mit einem Gemenge beider in 14—16 Fuß

hohen Brillenöfen. Der dabei fallende Rohstein wurde nach der alten Methode, wenn er zu kupferarm war, 2mal geröstet und im Schachtofen gespurt, der dabei erfolgende Spurstein mit dem reicheren Rohstein gemeinschaftlich geröstet und zum Zweck der Vitriolgewinnung ausgelaugt. Der Garrost gab dann beim Verschmelzen Schwarzkupfer mit 95% Kupfer und 16—20 Loth Silber im Ctr., welches letztere früher durch den Saigerprozeß, jetzt aber durch die Amalgamation gewonnen wird.

Nach der neueren Methode wird der Rohstein in Flammenöfen concentrirt, indem man die unreinen und armen Rohsteine mit weniger als 40% Kupfererz zur Silberausziehung vorbereitet (siehe Silber). Der zu concentrirende Kupferstein wird zunächst in gemauerten Stadeln 14 Tage lang geröstet und dann in rothglühende Oefen eingetragen und dort verschmolzen, wodurch silberhaltiger Spurstein erzielt wird. Eine Charge besteht gewöhnlich aus 12 Ctr. einmal geröstete und 12 Ctr. zweimal geröstetem Stein; das Verschmelzen von 2 Chargen erfordert 18—20 Stunden Zeit und 7 Tonnen englischen Steinkohlen à 310—320 Pfd. und 8 Tonnen Riestädter Braunkohlen à 300 und liefert 36—40 Ctr. Spurstein mit 70—76 Pfd. Kupfer und 251 Grän Silber, so wie 36—40 Ctr. Schlacke. Der concentrirte Stein, so wie der reichere Rohstein, wird in gemahlenem Zustande in einem Flammenofen mit doppeltem Heerde geröstet mit heißem Wasser ausgelaugt und aus der Silbervitriollauge das Silber durch Kupfer ausgefällt (siehe Silber). Die ausgelaugten Rückstände werden dann auf Kupfer noch weiter verarbeitet, indem man sie abtröpfeln läßt, mit Thon zu Batzen formt, trocknet und die Brillenöfen mit Schlacken, geröstetem Dünnstein ꝛc. auf Schwarzkupfer verschmelzt. Das Garmachen des Schwarzkupfers geschieht im kleinen Heerde oder es wird im Flammenofen raffinirt. Für letzteren Zweck wendet man anstatt der Flammenöfen mit directer Feuerung zwei Gasflammenöfen an, von denen der eine mit einem getrennten Holzkohlengasgenerator und einer Gebläsevorrichtung versehen ist, während der zweite, ein Zugflammenofen mit Esse, einen tief gelegenen Rost hat, wodurch er ebenfalls ein Ofen mit Gasfeuerung wird. Uebrigens ist das Verfahren beim Raffiniren dem englischen ähnlich.

Die Kosten des Raffinirens im Zuggasofen sind etwas geringer, als im Gebläseofen, dagegen beide nicht unbedeutend geringer als die im kleineren Heerde, so daß dadurch neben einer besseren Beschaffenheit des Productes das geringere Ausbringen des Kupfers reichlich ausgeglichen wird. Es sollen im Mansfeld'schen jährlich zwischen 15—20000 Ctr. Kupfer und 15—20000 Mark Silber ausgebracht werden; — aus 100 Ctr. Schiefer, 3% Kupfer und 3 Mark Silber. —

Gewinnung des Kupfers aus ockerigen Erzen.

Das Ausbringen des Kupfers aus oxydirten Erzen (Rothkupfererz, Malachit und Lasur) ist eine sehr einfache Operation, da bei derselben das Rösten wegfällt und die Erze sogleich auf Schwarzkupfer verarbeitet werden können. Dennoch findet die Zugutemachung der ockerigen Erze für sich nur selten, hauptsächlich nur zu Chessy, bei Lyon, Statt, da sich ein nicht unbedeutender Kupferverlust nicht vermeiden läßt. Meistens pflegt man daher zur Beschickung kiesige Erze, entweder geschwefelte Kupfererze oder Schwefelkies als Zuschlag zu geben und in ähnlicher Weise zu verschmelzen, wie bereits das Verfahren über die kiesigen Erze angegeben worden ist, und es meistens auf den sibirischen Hütten ausgeübt wird.

Das Verschmelzen der reinen oxydirten Erze kann sowohl in Schachtöfen als auch in Flammenöfen vorgenommen werden. Zu Chessy, wo man in Sandstein mit Kieselthon, Eisenoxydhydrat und Galmei vorkommende oben genannte oxydirte Erze, welche 27 — 30% Kupfer enthalten, verschmelzt, benutzt man einen $5^1/_2$ Fuß hohen, 3 Fuß tiefen und 1 Fuß 10 Zoll weiten Sumpfofen. Man schichtet die Erze mit Kohks oder Zuschlag von Kalksteinen (20%) und Schlacken (50%) in dem besagten Ofen, und schmelzt das Kupfer mittelst eines Gebläses nieder. Das auf diese Weise gewonnene Schwarzkupfer sammelt sich in der vor dem Ofen befindlichen tiegelförmigen Vertiefung an, und enthält durchschnittlich gegen 90% Kupfer nebst 6 — 7% Eisen etwas Eisenoxydul, Kieselsäure und Schwefel.

Um dasselbe weiter zu reinigen, wird es in einem Flammenofen, einem ovalen Spleißofen, von etwa 8 Fuß Länge und $6^1/_3$ Fuß Breite in Mengen von 60 Ctr. binnen 16 — 17 Stunden gar gemacht, woraus unter Aufwand von 36 Ctr. Steinkohlen ungefähr 50 Ctr. Garkupfer erzielt werden.

In neuerer Zeit verschmelzt man zu Chessy ein Erz, welches 20 — 50 Kupferkies und etwa 12 — 14 Kupferoxydul enthält.

Auf den sibirischen Hütten kommen sehr gemengte Erze zur Verarbeitung, welche namentlich gediegenes Kupfer in Quarz und Eisenstein, vorzüglich aber im Magneteisenstein eingesprengt enthalten; ferner Malachit, Rothkupfererz, Schwärze 2c. mit mehr oder weniger Kupferkies gemengt. Die Beschickung ist auf den Hütten eine verschiedene; man verschmelzt entweder nur Kupfererze mit Kupferschlich und Rohschlacke in 12 Fuß hohen Spuröfen auf Rohstein, welcher dann auf Schwarzkupfer und Spurstein verschmolzen wird, und macht schließlich das Schwarzkupfer in Spleißöfen gar, oder verschmelzt geschwefelte und oxydirte Erze mit Grünstein, Kalkstein 2c. in Schachtöfen. Endlich verarbeitet man aber auch nur oxydirte Erze unter Zusatz von Dolomit in Schachtöfen direct auf Schwarzkupfer (z. B. zu Perm).

Gewinnung des Cementkupfers (oder Gewinnung auf nassem Wege).

Diese Methode, das Kupfer aus kupfervitriolhaltigen Grubenwässern durch Ausfällen mittelst metallischen Eisens zu gewinnen, gehört zu den seltener angewendeten. Sie wird bei armen Kupfererzen ausgeführt, wo eine Verhüttung auf dem gewöhnlichen Wege zu kostspielig erscheint, für welchen Zweck geschwefelte Erze natürlich erst geröstet werden müssen. Besonders anwendbar ist sie aber da, wo kupfervitriolhaltige Grubenwässer (Cementwässer) sich vorfinden, aus denen das metallische Kupfer (Cementkupfer) leicht niedergeschlagen werden kann. Die erste Veranlassung zu dieser Darstellungsweise soll dadurch gegeben worden sein, daß Arbeiter irischer Kupferbergwerke in verlassenen Gruben ihre eisernen Werkzeuge an Stellen zurückließen, zu denen ein kupfervitriolhaltiges Wasser seinen Zutritt hatte, indem die Bergleute ihre später aufgesuchten Werkzeuge mit Kupfer überzogen fanden. Diese Erfahrung führte sodann zu weiteren Versuchen, deren Erfolg lehrte, daß wenn blanke Eisenstangen in eine Lösung von Kupfervitriol oder schwefelsaurem Kupferoxyd eingestellt werden, sich metallisches Kupfer auf derselben niederschlägt, während 1 M.-G. Eisen aufgelöst wird und mit der vorhandenen Schwefelsäure, Eisenoxydul bildet ($Fe + CuO, SO_3 = FeO, SO_3 + Cu$).

Von dieser Thatsache hat man verschiedentlich Anwendung gemacht, so werden z. B. zu Schmölnitz in Ungarn dort befindliche, alte Grubenbaue süße Wasser hineingeleitet, um die außerordentlich großen Grubenhalden auszulaugen. Die dadurch erhaltenen schwachen Vitriollaugen (Cementwässer) werden in Cementirwerke, eine Reihe mit Guß- oder Schmiedeeisen theilweise angefüllter Sümpfe geleitet, in denen das Kupfer durch das vorhandene Eisen vollständig niedergeschlagen wird. Die beste Kupfersorte von 70% Kupfer aus den ersten Sümpfen wird beim Verschmelzen von Rohstein in 16′ hohen Schachtöfen auf Rohkupfer zugeschlagen. Die geringere eisenhaltigere Sorte, welche oft nur 15% Kupfer nebst basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd in Schlammform enthält, wird zum Erzschmelzen zugeschlagen. — 100 Ctr. Rohkupfer erfordern zur Fällung 200 Ctr. Schmiedeeisen oder 300 Ctr. Gußeisen; demnach ist ersteres vorzuziehen. Man soll dort jährlich 4000 Ctr. Cementkupfer gewinnen, zu Neusohl in Niederungarn jedoch nur 30 Ctr. Zu Moldava werden die Grubenwässer gewöhnlich durch die Eisensauen der Kupferöfen zerlegt und das gewonnene Cementkupfer wird am Ende des Garmachens zugesetzt und dabei eingeschmolzen. In ähnlicher Weise gewinnt man auf Anglesea Cementkupfer; dort werden in den Gruben in bedeutender Menge vorhandene Wässer zu Tage gehoben und zunächst zur Klärung in ein großes Bassin geleitet, damit sich zunächst der darin vor-

handene, durch Zersetzung gleichzeitig aufgelöste Eisenvitriol als basisch-schwefelsaures Eisenoxyd absetzen kann, welches zur Bereitung von Eisenocker benutzt wird. Aus diesen Klärungsbassins leitet man die schwache Lauge in Cementgruben (Sümpfe), von denen mehrere Hunderte im Betriebe stehen und mit altem Eisen angefüllt, so daß das Umrühren allmählig ausgefällt, so daß das Wasser aus den letzten Gruben nutzlos abgelassen werden kann. Der auf dem Boden der Sümpfe sich ansammelnde Kupferschlamm mit durchschnittlich 15% Kupfer, wird zu Batzen geknetet und nach dem Trocknen bei Flammenfeuer beim Schmelzen auf Kupferstein, d. h. beim ersten Concentriren zugesetzt.

Dieses Verfahren, nach welchem auf der Grube Mona jährlich 12 bis 15000 Ctr. Schlamm und daraus 1600—2000 Ctr. Cementkupfer gewonnen werden sollen, bringt einen großen Verlust an Eisen mit sich; da das saure Wasser mehr Eisen auflöst, als zur Fällung des Kupfers erforderlich ist. Im Rammelsberge am Harz werden Cementwässer durch kleine wenig geneigte mit Schmiedeeisen theilweise gefüllte Gerinne in einen Sumpf gebettet, in welchem sich der Cementkupferschlamm ansammelt. Man erhält dort jährlich nur 7 Ctr. Cementkupfer mit einem Gehalt von 70% Kupfer. Zu Stadtbergen in Westphalen läßt man auf Kieselkupfer auch malachithaltigen Kieselschiefer, schwefelsaure Dämpfe, durch Rösten von Zinkblende und Schwefelkies erzeugt, einwirken, um das Erz, welches oft bewässert wird, von oxydirtem Kupfer zu befreien. Aus der dadurch erhaltenen Kupfervitriollauge wird dann das Cementkupfer mittelst Eisenabschnitzel niedergeschlagen. Auf andern Hütten endlich röstet man auch wohl kupferarme geschwefelte Erze und benutzt die dabei gebildete schweflige Säure zur Ausziehung des Kupfergehaltes, um endlich ebenfalls schließlich Cementkupfer zu gewinnen. Um die Fällung eines reinen Kupfers aus den Cementwässern vollständig zu bewirken, ist es rathsam, diese mit Schwefelsäure anzusäuern, wodurch die Oberfläche des Eisens immer blank gehalten wird und man das aufgelöste Eisen unter Zusatz von organischen Substanzen als Eisenvitriol gewinnt (Ueber eine gute Methode der Darstellung des Cementkupfers auf galvanischem Wege siehe unter „Galvanoplastik").

Die Darstellung des Kupfers auf galvanischem Wege liefert das reinste Kupfer; es wird davon weiter unten am Schluß dieses Artikels

---

*) Anmerkung. Hinsichtlich der jährlichen totalen Production an Kupfer mag bemerkt werden, daß diese z. B. für die Oberharzer Hütten etwa 1000 Ctr., die deutschen Zollvereinstaaten überhaupt etwa 30000 Ctr., Rußland 78000 Ctr., für England 572000 Ctr., Frankreich 2062 Ctr.? für Oesterreich 46349 Ctr. beträgt. Chili soll in den Jahren (von 1840—1842) 225970 Ctr. Kupfer und 809164 Ctr. Erze ausgeführt haben.

die Rede sein, so wie auch von einem Verfahren für die Darstellung des Cementkupfers auf galvanischem Wege (nach Keßler).

Prüfung des Kupfers.

Ein gutes Kupfer muß die früher angegebenen Eigenschaften besitzen; durch fremde Körper, selbst wenn diese in geringer Menge beigemengt sind, wird die Güte desselben beeinträchtigt; es wird mit Ausnahme Kupferoxyduls dadurch rothbrüchig; durch Kupferoxydul wird es kaltbrüchig gemacht und die Festigkeit desselben bei gewöhnlicher Temperatur mehr als bei erhöhter vermindert. Durch einen Gehalt an Wismuth, Zinn, Blei, Zink, Antimon, Arsen, Schwefel wird es, wie aus früher Gesagtem hervorgeht, zum Hämmern und Walzen, so wie auch zu Legirungen untauglich. Eisen macht es schon in sehr geringer Menge roth- und kaltbrüchig. Zink vermindert zu 0,6% in der Kirschrothglühhitze die Festigkeit, so daß es nicht ohne Kantenrisse verarbeitet werden kann. 0,25% Zinn und Wismuth haben dasselbe Verhalten gezeigt; schon 1% Blei macht es völlig unbrauchbar, 0,2% Kohlenstoff machen es gelblich-roth und so brüchig, daß es in der Rothglühhitze zerbröckelt; schon 0,15% Antimon Arsen verursachen in der Rothglühhitze Kantenrisse: 1,1 Kupferoxydul macht es so spröde, daß es nicht verarbeitet werden kann, ohne Kantenrisse zu erhalten, 1,5% macht es kaltbrüchig. Ein Kupfer, welches Zinn und Antimon enthält, wird sich nicht ganz in Salpetersäure auflösen, sondern einen weißen Rückstand zurücklassen, dessen weitere Bestätigung bei jenen Metallen nachzusehen ist. Zeigt sich der durch Filtration gefällte Niederschlag, nach dem Auswaschen, beim Kochen von Weinsteinsäure in dieser unlöslich, so deutet dieses Verhalten auf Zinn, welches vor dem Löthrohr nachweisbar ist, zeigt sich der Niederschlag aber unlöslich, so deutet dieser auf Antimon. Arsen läßt sich durch die Wasserstoffprobe nachweisen. Eisen, Wismuth und Blei können daran erkannt werden, daß sie nach Zusatz von Ammoniak ungelöst bleiben. Das erstere Metall wird sich dann schon durch eine bräunliche Farbe des unlöslichen Rückstandes anzeigen, welche noch deutlicher hervortreten wird, wenn man den Niederschlag mit Salzsäure behandelt und die Lösung alsdann mit Ammoniak behandelt, oder auch mit Blutlaugensalz. Blei bleibt außerdem hierbei ungelöst und läßt sich, wie aus früher Gesagtem hervorgeht, in der ursprünglichen salpetersauren Lösung des Kupfers durch Schwefelsäure nachweisen, so wie vor dem Löthrohr. Wismuth wird von siedender Salzsäure nur wenig angegriffen, da es aber von Salpetersäure gelöst wird, so läßt es sich aus dieser Lösung nach Verdampfen der freien Säure durch eine auf Zusatz von Wasser erzeugte weiße Trübung bestätigen, so wie auch vor dem Löthrohr nachweisen. Zink wird man erkennen können, wenn die salpeter-

saure Kupferlösung mit Schwefelwasserstoff behandelt worden, der Niederschlag filtrirt ist und man der von Schwefelwasserstoff befreiten Lösung, nachdem diese mit einigen Tropfen Salpetersäure gekocht, Aetznatron hinzugesetzt wird. Erfolgt ein Niederschlag von weißer Farbe, der sich in überschüssigem Natron ganz wiederlöst und aus dieser Lösung durch Schwefelwasserstoff weiß niederschlagen werden kann, so ist Zink vorhanden. Schwefel wird sich zu erkennen geben, wenn in der salpetersauren Lösung, durch salpetersaure Barytерde ein weißer Niederschlag entsteht. Ein Kohlenstoffgehalt läßt sich durch Schmelzen des Kupfers entfernen und ist auf ähnliche Weise, wie der des Eisens, nachweisbar (siehe dieses).

Anwendung des Kupfers.

Die Benutzung dieses Metalles zu den verschiedenen Haus- und Fabrikgeräthen ist hinreichend bekannt und nur zu bemerken, daß für alle derartige Zwecke das Kupfer gegen die Bildung von Grünspan, namentlich vor der Einwirkung von Essigsäure zu schützen ist.

Kupferplatten dienen zum Beschlagen der Schiffe, jedoch ist ein Uebelstand hierfür, daß das Seewasser, wenn die Schiffe vor Anker liegen, in Folge seines Chlorgehalts zerstörend auf das Kupfer einwirkt. Werden aber einige Procente Phosphor mit Kupfer verbunden, so soll dadurch der zerstörenden Einwirkung Widerstand geleistet werden.

Ferner benutzt man bekanntlich auch Kupferplatten zu Kupferstichen. Um auf Kupfer zu graviren oder zu ätzen, wird die Platte mit Aetzgrund einer Mengung von Harz, Wachs und Terpentin überzogen, welche auf die erwärmte Masse aufgetragen wird. Diese wird dann durch den Rauch eines brennenden Wachslichtes angeschwärzt. Die Zeichnung wird dann vorgerissen und geätzt; — zum Aetzen benutzt man verdünnte Salpetersäure von 1,15 — 1,17 spec. Gew. (Siehe am Schluß des Artikels „Kupfer" — Kupferstecherkunst). Außerdem dient das Kupfer zur Darstellung vieler Kupferverbindungen, zu galvanoplastischen Abdrücken und vorzugsweise zur Bereitung sehr wichtiger Legirungen, wie Messing, Neusilber, Bronze*) ꝛc., von denen die erstere aus Kupfer und Zink, die zweite aus Kupfer, Zink und Nickel, die dritte aus Kupfer und Zinn zusammengesetzt ist. Diese Legirungen, so wie die Kupferniederschläge auf galvanischem Wege, das Ver-

*) Anmerkung. Das Löthen des Kupfers wird ebenfalls mit solchen Legirungen ausgeführt, und zwar theils mit Schlagloth, Hartloth, theils mit Weichloth (das Weitere hierüber sehe man unter „Löthen" bei der allgemeinen Besprechung der Metalle und bei den Legirungen).

messingen, Bronziren ꝛc., werden weiter unten unter den Artikeln: „Kupferlegirungen und galvanoplastische Niederschläge“ ausführlicher besprochen werden.

Verbindungen des Kupfers mit Sauerstoff.

Die Neigung des Kupfers sich mit dem Sauerstoff zu verbinden ist, wie aus der Besprechung des Hüttenprozesses hervorgeht, nicht so groß, wie beim Eisen, bis jetzt kennt man vier Verbindungen des Sauerstoffs mit Kupfer, Kupferoxydul (Cu_2O), das Kupferoxyd (CuO), das Kupferüberoxyd (CuO_2) und die Kupfersäure.

Kupferoxydul (Cu_2O; in 100 Thl. 88,8 Kupfer, 11,2 Sauerstoff) findet sich in der Natur als Rothkupfererz haarförmig als Kupferblüthe, von lebhaft cochenille-rother Farbe. Auf künstlichem Wege dargestellt, erscheint es als ein rothes Pulver, von 5,06 spec. Gew., welches in der Rothglühhitze schmilzt und sich an der Luft unverändert zeigt. Mit Wasser bildet es ein orangefarbendes Hydrat, welches sich an der Luft leicht höher oxydirt. Der Einwirkung verdünnter Säuren ausgesetzt, wird das Kupferoxydul in Kupferoxyd und metallisches Kupfer zerlegt; im hydratischen Zustande verbindet es sich mit den Säuren ohne Zersetzung zu Kupferoxydsalzen; in Ammoniak löst es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich an der Luft sogleich blau färbt. Das Kupferoxydul wird erhalten, indem man Kupferblech mit Kupferoxyd schichtet und in einem Tiegel glüht, oder indem man 5 Thl. Chlorkupfer mit 6 Thl. trocknem kohlensaurem Natron, oder schwefelsaures Kupferoxyd, Soda und Kupferfeile zusammenschmelzt, und sowohl das eine, als auch das andere geschmolzene Gemenge mit Wasser auslaugt, wobei Kupferoxydul ungelöst zurückbleibt. Am bequemsten erhält man das Kupferoxydul jedoch, wenn man eine Lösung von Kupfervitriol mit Traubenzucker, Stärkezucker oder Honig in dem Maße vermischt, daß Kalilauge keinen Niederschlag hervorbringt. Es wird sich dann bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit, beim Erwärmen sogleich, das Kupferoxydul als rothes krystallinisches Pulver ausscheiden. Das bei diesen Methoden angewandte Kupferoxyd wird zu Oxydul reducirt, und namentlich wird die Reduction durch die eben genannten Substanzen auf eine energische Weise bewirkt. Das Oxydulhydrat erhält man durch Fällen einer Lösung von Chlorkupfer in Salzsäure, mittelst Natronlauge, als gelbes krystallinisches Pulver, welches sich an der Luft rasch in Oxydhydrat verwandelt. Ebenso gewinnt man es auch, wenn feuchtes Oxydhydrat mit einer Auflösung von Milchzucker übergossen wird, die mit kohlensaurem Natron vermischt ist, und die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt wird.

Anwendung.

Das Kupferoxydul dient unter Anderem dazu, um die Oberfläche kupferner Geräthe damit zu überziehen, d. h. zu bronziren. Zu diesem Zweck werden die polirten Gefäße mit rothem Eisenoxyd (Colcothar) und Wasser übertüncht und einer mäßigen Hitze ausgesetzt, wodurch das Eisenoxyd einen Theil seines Sauerstoffs an das Kupfer abgiebt und dasselbe zu Oxydul reducirt; welches fest an der Oberfläche des Kupfers anhaftet. Das entstandene Eisenoxyduloxyd wird dann mit Wasser abgespült. 4 Thl. Grünspan, 4 Thl. Colcothar, 1 Thl. Hornpulver mit Essig zu einem Teige angerührt, werden auf das Kupfer aufgetragen und die Geschirre über Steinkohlenfeuer erhitzt, bis der Ueberzug schwarz und trocken geworden ist. Ferner benutzt man das Kupferoxydul, da es den Glasflüssen eine intensive rothe Färbung ertheilt, zum Färben des Glases. Die Kupferasche (Kupferhammerschlag) der Kupferarbeiter, welche der Hauptsache nach Kupferoxydul ist, wird ebenfalls zu diesem Zweck benutzt. Endlich ist die Bildung des Kupferoxyduls ein sehr gutes Mittel, um Krümelzucker von Traubenzucker zu unterscheiden (siehe Zucker).

Kupferoxyd (CuO; in 100 Thl. 79,87 Kupfer und 20,13 Sauerstoff) findet sich in der Natur als Schwarzkupfererz und in der Kupferschwärze. Es erscheint als geruch- und geschmackloses schwarzes Pulver, welches in starker Hitze schmelzbar ist, aber hierbei einen geringen Theil Sauerstoff verliert; die erkaltete Masse zeigt krystallinischen Bruch und ein spec. Gew. von 6,09 — 6,40. Es bildet mit Wasser ein bläulich-grünes Hydrat, welches sich in Ammoniak zu einer lasurblauen Flüssigkeit auflöst, aber schon unter der Siedhitze des Wassers in wasserfreies schwarzes Oxyd übergeht. Es vereinigt sich mit Säuren zu Salzen, welche im wasserhaltigen Zustande blau, auch grün, wasserleer theils weiß, theils schwarz-braun aussehen. Um das Kupferoxyd darzustellen, glüht man salpetersaures, essigsaures oder kohlensaures Kupferoxyd. Im Großen wird es für technische Zwecke durch Erhitzen des bei der Bearbeitung von Kupfer fallenden Kupferhammerschlags (Kupferasche) erhalten, nachdem derselbe zuvor mit Salpetersäure befeuchtet und ausgetrocknet worden ist. Das Hydrat wird durch Fällung der Lösung eines Kupferoxydsalzes mit verdünnter Natron- oder Kalilauge gewonnen, und erscheint dann als dicker blauer Niederschlag, welcher sich durch Erhitzen ebenfalls in schwarzes Oxyd verwandelt.

Anwendung des Kupferoxyds.

Diese Verbindung wird zur Erzeugung einer grünen, auch blauen Farbe in der Glas-, Porzellan- und Steingutmalerei benutzt. Um diese letztere

Farbe gegen das leichte Grünwerden durch die Einwirkung der Luft zu schützen, vermischt man das aus Kupferchlorid oder kohlensaurem Kupferoxyd, durch Aetzkali erhaltene blaue Oxydhydrat vor dem Trocknen mit Leim und Eiweiß. Da ferner das Kupferoxyd leicht seinen Sauerstoff an organische Substanzen abgiebt, so benutzt man es zu chemisch organischen Analysen, um den Kohlenstoff in Kohlensäure, den Wasserstoff in Wasser überzuführen, wobei unter starkem Erhitzen das Oxyd zu metallischem Kupfer reducirt wird.

Das Kupferoxydhydrat ist ferner der wesentliche Bestandtheil des Mineralblaus, Bremerblaus, Bergblaus, einer Malerfarbe, welche man darstellt, indem man eine Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd (als Nebenproduct bei der Affinirung des Silbers vermittelst Salpetersäure gewonnen) mit Aetzkalk fällt und den ausgewaschenen Niederschlag ziemlich getrocknet mit Kreide oder Gyps versetzt. Bei vorsichtigem Trocknen erhält man ein schönes Blau, eine Art künstliches Bergblau, welches aber auch durch Fällen von Kupfervitriollösung und Digestion des Niederschlags mit Aetzkalilösung erhalten wird. Das eigentliche Bergblau ist indessen fein geschlämmte Kupferlasur. Die unter dem Namen Kalkblau, Bremerblau in dem Handel vorkommende blaue Farbe wird durch Fällen von 100 Thl. Kupfervitriol und $12\frac{1}{2}$ Thl. Salmiak mittelst einer Kalkmilch von 30 Thl. Aetzkalk in der Kälte dargestellt. Diese Farbe besteht aus Kupferoxydhydrat und schwefelsaurem Kalk. Eine derartige schöne blaue Farbe wird ferner gewonnen, wenn man 6 Thl. schwefelsaures Kupferoxyd und 3 Thl. Chlorcalcium für sich in Wasser löst, beide Lösungen zusammen mischt und das dadurch entstandene Kupferchlorid von dem gleichzeitig durch die Zersetzung gebildeten schwefelsauren Kalk abgießt, das flüssige Kupferchlorid mit $1\frac{1}{2}$ Thl. Kalk zu Brei anrührt, schüttelt und den grünlichen Niederschlag nach dem Sammeln und Auswaschen mit $\frac{1}{4}$ Thl. Kalkhydrat und Potasche vermischt, auf Flaschen zieht und aufbewahrt. Auch pflegt man wohl zur Erhaltung der blauen Farbe 1 Thl. Salmiak und $\frac{1}{2}$ Thl. schwefelsaures Kupferoxyd hinzuzusetzen, da sonst jene der Luft ausgesetzt, leicht in eine grüne übergeht.

Kupferüberoxyd (CuO_2) wird erhalten, wenn man gallertartiges Kupferoxydhydrat bei 0° mit sehr verdünntem Wasserstoffüberoxyd übergießt und stellt ein gelbbraunes Pulver dar.

Kupfersäure (Cu_2O_3) ist im freien Zustande noch nicht dargestellt worden, man erhält das Kalksalz dieser Säure als grünlichen Niederschlag der allmälig carmoisinroth wird, wenn man Chlorkalk mit Wasser anrührt und salpetersaures Kupferoxyd hinzusetzt.

Erkennung und Bestimmung des Kupfers (so wie dessen Oxyde).

Die Kupferverbindungen färben die Phosphorsalzperle in der äußeren Löthrohrflamme grün, welche in der inneren Flamme, und noch schneller durch Zusatz von etwas metallischem Zinn in eine ziegelrothe, trübe übergeht. Mit Soda auf der Kohle zusammengeschmolzen, und in einem Mörser abgeschlämmt, giebt sich die geringste Menge von Kupfer durch zurückbleibende rothe Metallflitterchen zu erkennen. Die Kupferoxydul- oder vielmehr Chlorürlösungen werden durch Kali- und Natronlauge, so wie durch die kohlensauren Verbindungen dieser Basen gelb bis bräunlichgelb gefällt. Ammoniak fällt nicht, die Lösung wird schnell blau dadurch; gelbes Blutlaugensalz fällt weiß, der Niederschlag wird aber bald braunroth. Rothes Blutlaugensalz fällt gleich braunroth. Kupferoxyd wird aus seinen Lösungen durch Kali und Natron grünlich-blau gefällt. Durch Ammoniak ebenfalls. Dieser Niederschlag löst sich aber im Ueberschuß von Ammoniak mit lasurblauer Farbe auf; kohlensaures Kali und Natron fällen blau; kohlensaures Ammoniak verhält sich wie Aetzammoniak; gelbes Blutlaugensalz fällt schön braunroth; sehr verdünnte Lösungen werden nur roth gefärbt. Durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium werden Chlorür- und Oxydlösungen schwarz gefällt. Metallisches Zink, Eisen und Blei schlagen aus Kupferoxydlösungen metallisches Kupfer auf sich nieder.

Zur Prüfung der Kupfererze auf ihren Gehalt an Kupfer, kann man sowohl den trocknen, als auch den nassen Weg wählen, von denen der letzte genauere Resultate liefert.

Auf trocknem Wege werden die Kupfererze zur Entfernung der flüchtigen Beimengungen in einem Probirofen geröstet, sodann mittelst eines reducirenden und solvirenden Schmelzens, auf Schwarzkupfer vorschmolzen und gargemacht. Auf nassem Wege läßt sich ein Probircentner des Erzes mit Königswasser behandeln. Die Lösung wird nach Zusatz von Schwefelsäure zur Trockne verdampft, die Lösung filtrirt und in einer Kochflasche mit Eisenstiften erhitzt, bis ein Eisendraht nicht mehr verkupfert wird. Das gefällte Kupfer wird wiederholt abgewaschen, die Flasche über einer Schale umgekippt, das Eisen von dem Kupfer befreit, und dies auch abgewaschen und getrocknet. In dieser Weise verfährt man auf den Oberharzer Silberhütten. Im Mansfeld'schen behandelt man armen Kupferschiefer mit Königswasser, leitet in diese Lösung Schwefelwasserstoff, behandelt den entstandenen Niederschlag mit Salpetersäure und setzt zu dieser Lösung Schwefelsäure, um das Blei abzuscheiden; die zurückgebliebene Kupfervitriollösung wird zur Trockne abgedampft und die Masse bis zum Rothglühen vorsichtig erhitzt. Aus

Erzen, welche außer Kupfer keine in Ammoniak lösliche Substanzen enthalten, kann man das Kupfer durch Ammoniak ausziehen, die Lösung zur Trockne abdampfen und glühen. Auf den Hüttenwerken sind namentlich die hier nur kurz angedeutete trockne Probe und die auf den Harzer Silberhütten gebräuchlich, in Anwendung.

Ferner läßt sich das Kupfer auf maaßanalytischem Wege bestimmen, indem man dasselbe durch eine Schwefelnatriumlösung fällt, deren Gehalt zuvor bestimmt worden ist. Man bringt von der zu untersuchenden kupferhaltigen Substanz 1 Gramm in Lösung und fügt Ammoniak im Ueberschuß hinzu, wobei neben anderen Metallen das Kupfer gelöst wird, während 1 Thl. der fremden Metalle gefällt wird. Große Mengen ungelöster Substanzen oder Niederschläge, durch Ammoniak hervorgerufen, werden abfiltrirt, geringe Mengen können unberücksichtigt bleiben. Die blaue Lösung wird dann auf 65—85 am besten 75° erhitzt und aus einer Maaßröhre titrirte Schwefelnatriumlösung, wovon 32—33 Cubikcentimeter etwa 1 Gramm Kupfer ausfällen, so lange hinzugetröpfelt, bis die blaue Färbung verschwindet und aus der verbrauchten Menge Schwefelnatriumlösung der Kupfergehalt berechnet. Angenommen, man hätte bei reinem Kupfer 32 Cubikcentimeter der Probeflüssigkeit gebraucht, und für ein Erz, eine Legirung, oder eine sonst auf Kupfergehalt zu prüfende Handelswaare, wären nur 26 Cubikcentimeter nöthig gewesen, so würde sich in diesem Falle der Kupfergehalt beider, wie 32 zu 26 verhalten, oder in Procenten ausgedrückt, enthält die zu prüfende Substanz $\frac{26 \times 100}{32} = 81{,}25\,\%$. Sind neben Kupfer Metalle vorhanden, welche ebenfalls durch Schwefelnatrium als Schwefelmetalle gefällt werden, so thut dies in der Mehrzahl der Fälle der Anwendbarkeit der Methode keinen Eintrag, weil das Kupfer vor den andern Metallen gefällt wird. Diese Methode kann daher, namentlich wegen der schnellen Ausführung der Hand des Technikers als brauchbar empfohlen werden; nur ist ein Uebelstand bei dieser Probe, daß die Normallösung bei Zutritt der Luft sich sehr leicht verändert, weshalb sie öfters titrirt werden muß. Dies geschieht auf folgende Weise. Man löst 1 Gramm völlig reines Kupfer, am besten galvanisch gefälltes, in 5—6 Gramm oder Cubikcentimeter Salpetersäure, in einem Kolben von 200—250 Cubikcentimeter Fassung, auf und setzt 40—50 Cc. einer starken Ammoniakflüssigkeit hinzu, wodurch eine tiefblaue Flüssigkeit erzeugt wird. Man erhitzt dann diese Flüssigkeit bis zum Sieden (bis 50°) und tröpfelt vorsichtig, ohne Unterbrechung des Siedens, Schwefelnatrium hinzu, bis die blaue Farbe zu schwach wird, um noch bei dem in der Flüssigkeit schwebenden Niederschlag von Schwefelkupfer sich deutlich unterscheiden zu lassen. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so entfernt

man die Lampe, wäscht die Wände des Gefäßes mittelst einer Spritzflasche mit Ammoniakflüssigkeit ab, läßt nun die Flüssigkeit einige Augenblicke stehen und beobachtet die Farbe; ist sie noch schwach blau, so erwärmt man weiter und setzt noch einige Tropfen der Schwefelnatriumlösung zu. In dieser Weise fährt man vorsichtig mit Absetzenlassen, Wiedererwärmen und Zugießen fort, bis die Flüssigkeit, wenigstens die untere Schicht völlig farblos erscheint. Ist dies erreicht, so kann die Operation als beendigt angesehen werden. Dieses Verfahren läßt sich sehr rasch ausführen und ebenso in obiger Weise für technische Zwecke anwenden.

Die Darstellung des Schwefelnatriums gelingt sehr leicht, wenn man in eine Natronlauge von 26^0 B. (1,2 spec. Gew.) Schwefelwasserstoff leitet. Nach Verlauf einiger Stunden eines raschen Gasstromes finden sich in dem Gefäße reichlich Krystalle von Schwefelnatrium, welche auf einem Trichter mit kaltem Wasser abgewaschen, zwischen Papier getrocknet, zu obigem Zwecke verbraucht werden können.

Zur Bereitung der obigen Probeflüssigkeit löst man 135 — 140 Grm. des krystallisirten Schwefelnatriums zu 1 Liter (1000 Cc.) Lösung. Ist dieselbe nach dem Absetzenlassen völlig klar, so wird sie in gut verschlossenen Gefäßen unverändert bleiben.

Nach einer andern Methode bringt man die kupferhaltige Substanz (0,634 Grm.) in Lösung, versetzt diese mit einer stark-alkalischen Auflösung von weinsaurem Kali im Ueberschuß, wodurch eine tiefdunkelblaue Flüssigkeit erhalten wird. Erwärmt man dieselbe und setzt nun eine hinreichende Menge einer reducirenden Substanz, z. B. Trauben- oder Milchzucker hinzu, so fällt nach kurzer Zeit alles Kupfer zu Boden. Dieses wird abfiltrirt mit etwa 10 Cc. einer concentrirten Eisenchloridlösung (für die Bestimmung für etwa 1 Grm. Kupfer ausreichend) von bestimmtem Gehalt und ebensoviel concentrirter Salzsäure versetzt und im Wasserbade erwärmt. Das Kupferoxydul wird sich nun mit größter Leichtigkeit auflösen, indem folgende Zersetzung vorsichgeht: $Cu_2O + Fe_2Cl_3 + ClH = 2\,Cu\,Cl + 2\,Fe\,Cl + HO$; oder mit anderen Worten: Kupferoxydul und Eisenchlorid nebst Salzsäure geben Kupferchlorid, Eisenchlorür und Wasser.

Mittelst übermangansauren Kalis wird nun (siehe Eisenbestimmung) das Eisen bestimmt und für jedes M.-G. gefundenes Eisen 1 M.-G. Kupfer in Anrechnung gebracht. — Entsprechen z. B. 12 Cubikcentimeter der Probeflüssigkeit 0,1 Gram Eisen und hat man 42 Cc. desselben verbraucht, so beträgt der Kupfergehalt in der untersuchten Substanz 0,396 Grm., denn 42 Cc. Probeflüssigkeit zeigen 0,350 Grm. Eisen an und diese Menge entspricht 0,396 Grm. Kupfer (28 : 31,7 = 0,350 : x). Diese Methode läßt sich außerordentlich leicht handhaben und eignet sich sehr gut für

technische Zwecke zur Bestimmung des Kupfergehalts. Endlich läßt sich auch anstatt des übermangansauren Kali chromsaures Kali anwenden. Es wird zu dem Ende ein Grm. der kupferhaltigen Substanz in Wasser oder in Säuren gelöst. Bei Anwendung von Salpetersäure muß diese durch Eindampfen mit Salzsäure zerstört werden. Die Lösung wird mit kohlensaurem Natron bis zur noch schwachsauren Reaction versetzt, dann mit Milch- oder Traubenzucker gelinde erwärmt, Kali im Ueberschuß zugesetzt und so lange in mäßiger Wärme digerirt bis alles Kupfer gefällt, d. h. der Niederschlag röthlich-braun und die darüber stehende Flüssigkeit farblos geworden ist. Dann setzt man überschüssige Salzsäure hinzu, läßt erkalten, bringt die Lösung in ein Becherglas, versetzt sie mit Jodkalium und Stärkelösung und tröpfelt aus einer Tropfröhre so lange eine titrirte Lösung von chromsaurem Kali (auf 1 Cc. der Lösung 0,02 bis 0,01 Grm. festes Salz) hinzu, bis eine Bläuung eintritt. Hierbei findet folgender Vorgang statt: $3\ Cu_2O + 2\ CrO_3 = 6\ CuO + Cr_2O_3$.

Die Berechnung der Kupfermengen geschieht nach der Formel:

$$x = \frac{100c\ C.\ 6\ Cu}{KO,\ 2\ CrO_3.\ A}$$

C bedeutet die Anzahl der Cubikcentimeter der verbrauchten Chromlösung, c den Gehalt an festem Chromsalz in 1 Cc. der Lösung, A die angewandte Menge der kupferhaltigen Substanz und x die gesuchte Kupfermenge in Procenten. Endlich kann man auch Jodkalium benutzen, welches zu der Auflösung eines Kupferoxydsalzes gebracht, die Bildung von Kupferjodür und die Ausscheidung von freiem Jod bewirkt, von denen das letztere in überschüssiger Jodkaliumlösung gelöst bleibt. Ermittelt man nun das ausgeschiedene Jod, so erfährt man die Menge des Kupfers, wenn man für 1 M.-G. Jod 2 M.-G. Kupfer in Rechnung bringt.

Verbindungen des Kupfers mit Schwefel und Salzbildern, sowie anderen Nichtmetallen.

Halb-Schwefelkupfer (Cu_2S; in 100 Thl. 79,87 Kupfer, 20,13 Schwefel) findet sich in der Natur krystallisirt im Kupferglanz, in Verbindung mit Schwefel im Buntkupfererz und Kupferkies. Künstlich dargestellt, erhält man diese Verbindung, z. B. wenn man 1 Thl. Schwefel mit feinzertheiltem Kupfer zusammenreibt und dann bis zum Glühen erhitzt. Im Großen wird es dargestellt, indem man Abfälle von Kupferblech in einem besonderen Ofen stark glüht, dann Schwefel hineinbringt und den Ofen verschließt. Auf diese Weise dargestellt, erhält man oft Krystalle des regelmäßigen Systems. Die Verbindung ist schwarz-grau, schmilzt leichter als Kupfer und verändert

sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Beim Rösten aber wird sie, unter Entwickelung von schwefliger Säure, in Kupferoxyd und schwefelsaures Kupferoxyd zersetzt.

Die Anwendung bezieht sich auf die Darstellung des Kupfervitriols.

Einfach-Schwefelkupfer (CuS; in 100 Thl. 66,5 Kupfer und 33,5 Schwefel) kommt in der Natur als schwarzblaue, zerreibliche Masse (Kupferindig) vor und findet sich auch in dem Antimonkupferglanze. Künstlich dargestellt erscheint es als braunschwarzes Pulver, welches beim Erhitzen Schwefel abgiebt und erhalten wird, wenn man die Lösung eines Kupferoxydsalzes fällt, oder indem man Kupfer mit Schwefelleber zusammenschmelzt und die zerschmolzene Masse mit Wasser auszieht, wobei dann das Schwefelkupfer in bläulichen Krystallen zurückbleibt.

Chlorkupfer, Kupferchlorür ($Cu_2 Cl$; in 100 Thl. 64,16 Kupfer, 35,84 Chlor) stellt gewöhnlich ein farbloses krystallinisches Pulver dar, welches sich schwer in Wasser, aber leicht in Salzsäure löst und an der Luft unter Grünwerden sich bald in Kupferchlorid und Kupferoxydhydrat verwandelt, aber nicht flüchtig ist. Man stellt es dar, indem man Kupferchlorid mittelst Kupfer reducirt oder 2 Thl. Quecksilberchlorid mit 1 Thl. Kupferfeile erhitzt, oder endlich eine Auflösung von Kupferchlorid mit Zinnsalz (Zinnchlorür) fällt. Man erhält je nach der verschiedenen Darstellung farblose Krystalle oder eine gelbbräunliche, durchscheinende Masse.

Erhitzt man eine kaltgesättigte Salmiaklösung bei Zutritt der Luft mit Kupferfeilspänen beinahe zum Sieden, so erhält man eine Lösung, welche beim Filtriren tief blau wird, aus der sich kleine farblose Krystalle von Kupferchlorür-Ammoniak ($Cu_2 Cl + H_3N$) absetzen.

Kupferchlorid ($Cu Cl$; in 100 Thl. 47,23 Kupfer, 52,72 Chlor) krystallisirt mit 2 M.-G. Wasser in schönen grünen Krystallen, welche beim Erhitzen ihr Krystallwasser verlieren und gelbbraunes wasserfreies Chlorür zurücklassen, welches an der Luft Wasser anzieht und bei höherer Temperatur in Kupferchlorür und Chlor zersetzt wird.

Das Kupferchlorid löst sich leicht in Wasser und Alkohol; die alkoholische Lösung brennt angezündet mit grüner Flamme. Man erhält das Kupferchlorid durch Auflösen von Kupferoxyd, Kupferoxydhydrat oder kohlensaurem Kupferoxyd in Salzsäure, oder von Kupfer in Königswasser, oder endlich auch durch Zersetzung des schwefelsauren Kupferoxyds mittelst Kochsalz und Chlorkalium. Die ausgezeichnet schöne, grüne Lösung des Kupferchlorids, welche bei starker Verdünnung mit Wasser blau wird, liefert beim Verdampfen grüne vierseitige Säulen, welche $Cu Cl + 2 HO$ entsprechen. In der Natur findet sich das Kupferchlorid mit Kupferoxydhydrat verbunden, in dem Mineral Atakamit ($Cu Cl + 3 CuO, HO$).

Die Anwendung des Kupferchlorids bezieht sich auf die Darstellung von Bremerblau, Bergblau 2c. Außerdem benutzt man es als Oxydirmittel beim Zeugdrucken und zu Feuerwerken 2c. Den Atakamit soll man in Peru als Streusand gebrauchen. — Zu erwähnen ist ferner, daß auch das Kupfer mit Selen, neben Selenblei und Selensilber natürlich am Harz vorkommt; daß durch directe Vereinigung von Kupfer und Phosphor Phosphorkupfer dargestellt werden kann. — Wird Kupferoxyd in einem trocknen Strome von Ammoniakgas bis auf 230⁰ erwärmt, so bildet sich ein Gemenge von Stickstoffkupfer und Kupferoxydul, welches letztere sich durch Ammoniakflüssigkeit von Stickstoffkupfer trennen läßt. Dieses bleibt dann als feines grünschwarzes Pulver zurück, welches beim Erhitzen mit rothem Lichte gelinde verpufft (Stickstoffkupfer). Auch verbindet sich das Kupfer mit dem Brom, Fluor und Jod in verschiedenen Verhältnissen. Ein Kupferjodür läßt sich erzielen, wenn man Kupfer in fein zertheiltem Zustande direct mit Jod vereinigt, desgleichen wenn man Kupferoxydsalzlösungen mit Jodkalium versetzt, wobei die Hälfte des Jods frei wird. Nimmt man ferner eine gemischte Lösung von 1 Thl. Kupfervitriol und $2^1/_4$ Eisenvitriol und versetzt diese mit Jodkalium, so erhält man ebenfalls weißes Kupferjodür.

Kupferoxydsalze.

Diese Salze sind in krystallisirtem Zustande grün oder blau, in wasserfreiem weiß. Die wichtigsten, hier zu erwähnenden sind: kohlensaures Kupferoxyd, schwefelsaures Kupferoxyd, arsenigsaures Kupferoxyd und salpetersaures Kupferoxyd.

Kohlensaures Kupferoxyd findet sich als basisches Salz, d. h. als Verbindung von neutralem Salze mit Oxydhydrat als Kupferlasur ($2\,CuO, CO_2 + CuO, HO$), d. h. als eine Verbindung von 2 M.-G. kohlensaurem Kupferoxyd und 1 M.-G. Kupferoxydhydrat, und als Malachit ($2\,CuO, CO_2 + HO$), d. h. eine Verbindung von gleichen M.-G. kohlensaurem Kupferoxyd und Kupferoxydhydrat ($CuO, CO_2 + CuO, HO$) — (siehe Kupfererze). Vermischt man starke und kalte Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd und kohlensaurem Natron oder Kali, so erhält man einen blauen dicken Niederschlag, der bei längerem Stehen der Flüssigkeit und beim Auswaschen grün und dichter wird; er hat dann die Zusammensetzung des Malachits oder halbkohlensauren Kupferoxydhydrats. Werden die Lösungen mäßig erwärmt, so ist der entstehende Niederschlag sogleich grün. Der Niederschlag verändert sich noch nicht bei 158⁰, aber bei 300⁰ verwandelt er sich allmählig in sammetartiges schwarzes Kupferoxyd.

Ebendieselbe Verbindung ist der sogenannte edle Grünspan, welcher

sich auf kupfernen, messingnen und bronzenen Geschirren bildet, wenn sie der feuchten Luft ausgesetzt sind oder in der Erde lange gelegen haben.

Die Anwendung des Malachits ist früher erwähnt worden (siehe unter „Kupfererzen"); aber es kommen im Handel mancherlei Farbewaaren von bläulichgrüner Farbe vor, deren Hauptbestandtheil halbkohlensaures Kupferoxyd (gemischt mit Kupferoxydhydrat) ist; so z. B. Erdgrün, welches in der Farbenfabrikation in beträchtlicher Menge und als ein Ersatzmittel für Grünspan, angewendet wird, Bremer Grün, Braunschweiger Grün ꝛc.

Unter dem Namen „Erdgrün" wird in beträchtlichen Mengen eine Malerfarbe verwendet, welche erhalten wird, indem man Kochsalz mit Kupfervitriol, unter starkem Reiben miteinander mengt und mit Wasser zu einem dicken Brei anrührt, in welchem, durch gegenseitige Zersetzung der Bestandtheile, Kupferchlorid und schwefelsaures Natron entstehen ($CuO, SO_3 + NaCl = CuCl + NaO, SO_3$). Dieser Brei wird mit einigen Kupferblechstücken, in großen hölzernen Behältern (den sogenannten Oxydirkästen) geschichtet, der Luft ausgesetzt. Durch Sauerstoffaufnahme wird nun das metallische Kupfer oxydirt, welches als Oxyd sich mit dem Kupferchlorid zu einem unlöslichen basischen Salze verbindet. Damit aber die Oxydation so vollkommen als möglich stattfinden kann, dürfen die Schichten nicht zu dick sein und muß die ganze Masse von Zeit zu Zeit umgeschaufelt werden. Nach einigen Monaten betrachtet man den Oxydationsprozeß als beendet. Die Masse wird mit Wasser ausgewaschen, um die Salzmasse abzuscheiden. Der ausgewaschene Schlamm wird durch Auslesen der etwa beigemengten Kupferstückchen und Abseihen von diesen getrennt und mit Salzsäure angerührt, wodurch das basische Salz in ein neutrales verwandelt wird, welches man durch Kalilauge oder Aetzkalk zersetzt. Der dadurch entstandene Niederschlag, Kupferoxydhydrat, wird mit Wasser vollkommen ausgewaschen, auf Filtrirtüchern, unter öfterem Befeuchten, einige Wochenlang der Luft ausgesetzt, gepreßt, in kleine Stücke geschnitten und endlich bei gewöhnlicher Lufttemperatur oder auch in einem Trockenzimmer bei höchstens 25^0 getrocknet.

Das Bremer Grün, eine äußerst lockere und leichte hellblaue Masse, die einen Stich ins Grüne besitzt, ist entweder im Wesentlichen Kupferoxydhydrat oder eine Verbindung von Kupferoxyd mit Kupferchlorid, oder auch von Kupferoxydhydrat mit kohlensaurem CuO. Es soll nach Einigen in ähnlicher Weise dargestellt werden; nach anderen Angaben aber durch Fällung einer Lösung von Kupfervitriol mit kohlensauren Alkalien und Auswaschen des entstandenen Niederschlags, um ein helleres Grün zu erzeugen. Durch gleichzeitige Fällung von Kalk, Talkerde- und Thonerdesalzen, neben der Kupferverbindung, oder Vermischen des feuchten Niederschlags von kohlensaurem

Kupferoxyd oder auf obige Weise erhaltenem Kupferoxydhydrat mit feuchtem Gypsbrei werden verschiedene Sorten oder vielmehr Farbentöne erzeugt; man mengt zur Darstellung, in großen hölzernen Kästen, nach Habich, entweder 100 Thl. altes Kupfer, 99 Thl. Kupfervitriol und 100 Thl. Kochsalz unter Befeuchtung mit reinem Wasser, oder 2) 100 Thl. Kupfer mit 60 Thl. Kochsalz, unter Befeuchtung von 30 Thl., zuvor mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure; oder 3) das Kupfer wird mit einer Auflösung von Kupferasche in reiner Salzsäure besprengt.

Früher soll das Bremer Grün dadurch erhalten worden sein, daß man Kupferbleche mit einer Auflösung von Salmiak übergießt; die grüne Masse, welche sich nach einiger Zeit ansetzt, abkratzt und die Digestion so lange fortsetzt, bis alles Kupfer sich in basisches Kupferchlorid verwandelt hat. Jedoch soll in dem jetzigen Bremergrün, sowie in dem unter dem Namen „Braunschweiger Grün" in den Handel kommenden kein Kupferchlorid enthalten sein. Unter diesem letzteren Namen kommen nämlich auch die eben besprochenen Farben, oder auch Gemenge von arsenigsaurem Kupferoxyd (Schweinfurter Grün) und Kupferoxydhydrat in dem Handel vor. Gewöhnlich bestehen sie aber aus Kupferoxydhydrat nebst kohlensaurem Kupferoxyd, oder aus diesem letzteren allein, gemengt mit Thonerde, Gyps, kohlensauren Erden, namentlich mit Kalk.

Das Braunschweiger Grün, wie es jetzt in den Handel kommt, soll im Wesentlichen kohlensaures Kupferoxyd mit erdigen Zusätzen sein, und kann auf oben angegebene Weise durch Fällung einer Kupfervitriollösung mit kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Kalk oder des durch Kochsalz und Kupfervitriol erhaltenen Chlorkupfers, vermittelst eines kohlensauren Alkalis erhalten werden.

Alle diese Farben dienen zur Nachahmung des kostspieligen Berggrüns, welches man durch Mahlen des Malachits darstellt; jedoch mag bemerkt werden, daß die aus Eisenoxyd, Kieselerde, Talkerde, Kali und Wasser bestehende Grünerde von Verona auch wohl unter dem Namen „Berggrün" in den Handel kommt.

Schwefelsaures Kupferoxyd oder Kupfervitriol (cyprischer oder blauer Vitriol) $CuO, SO_3 + 5 HO$; in 100 Thl. 31,85 Kupferoxyd, 32,07 Schwefelsäure, 36,08 Wasser, findet sich häufig als neueres Erzeugniß, meistens tropfsteinartig, derb als Ueberzug, selten krystallisirt auf Klüften und Grubenbauten mit anderen Kupferzen, theils auch aufgelöst in Grubenwässern, (Cementwässern). Auf künstlichem Wege dargestellt, erscheint der Kupfervitriol in blauen großen schief-rhombischen Krystallen von 2,194 spec. Gew., herbem widerlichem metallischem Geschmack, welche Lackmus röthen, sich in 2 Theilen heißem und 4 Thl. kaltem Wasser lösen, nicht aber in

Alkohol — 100 Thl. Wasser lösen, bei 10° 36,9 Thl., bei 40° 56,9 Thl., bei 100° 203,3 Thl. des krystallisirten Salzes auf. An trockner Luft verwittern die Krystalle oberflächlich, bei 100° entlassen sie 4 M.-G. Wasser; das 5 M.-G., aber erst bei 200°, wo dann wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd (49,83 Kupferoxyd und 50,17° Schwefelsäure) als eine weiße Salzmasse zurückbleibt. Der Kupfervitriol läßt sich auf verschiedene Weise darstellen. Chemisch rein erhält man ihn, indem man metallische Kupferstückchen mit starker Schwefelsäure erhitzt oder auch, indem man die Kupferstückchen der vereinigten Wirkung von verdünnter Schwefelsäure und Luft aussetzt, oder endlich frisch gefälltes Kupferoxydhydrat mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Nach einer jeden Methode erhält man eine Auflösung, von schwefelsaurem Kupferoxyd, aus der dieses Salz durch langsames Verdunsten in lasurblauen geschobenen vierseitigen Säulen erhalten werden kann. Im Großen kann es durch Rösten, unter Zutritt der Luft, kiesiger Erze erhalten werden, indem sich Schwefel und Kupfer oxydiren und dadurch die Entstehung des schwefelsauren Kupferoxyds veranlaßt wird; wiewohl man die Oxydation noch vollständiger erreicht, wenn gleichzeitig ein salpetersaures Salz vorhanden ist, und mit dem Erz erhitzt wird. Es ist bereits erwähnt worden, daß bei der Kupfergewinnung der geröstete Spur- und Dünnstein ausgelaugt werden, um schwefelsaures Kupferoxyd auszuziehen. Diese Rohlauge wird nach dem Klären in kupferne Krystallisirkessel vertheilt, in denen die Krystalle anschießen. Die Mutterlauge wird dann mit der Hälfte Rohlauge vermischt, nochmals abgedampft, worauf wieder Krystalle erhalten werden. Ebenso kann man nun auch den Kupfervitriol durch Rösten (am besten bei Gegenwart eines salpetersauren Salzes) der kiesigen Kupfererze erhalten werden.

Abgesehen von dem, als Nebenproduct durch Auslaugen des Spursteins 2c. gewonnenen Kupfervitriol behandelt man auch wohl denselben nach mehrmaligem Rösten mit Schwefelsäure und laugt ihn dann mit Wasser aus. Die Lauge wird dann ebenfalls in kleineren Gefäßen abgedampft und in kupfernen Gefäßen zum Krystallisiren hingestellt. Da die Mutterlauge häufig zu eisenhaltig ist, so pflegt man sie nicht mehr auf Kupfervitriol zu benutzen, sondern sucht das Kupfer durch Fällen mittelst metallischen Eisens daraus zu gewinnen. Der auf diese Weise gewonnene Kupfervitriol ist der wohlfeilste; er enthält gewöhnlich 3% Eisenvitriol. Häufig stellt man auch den Kupfervitriol aus Kupferabfällen dar, indem man diese in mit Blei ausgekleideten Behältern so lange der Wirkung von concentrirter Schwefelsäure aussetzt, bis die Lösung mit schwefelsaurem Kupferoxyd gesättigt ist; um die Einwirkung der Säure zu unterstützen, wird Dampf durch eine, fast nahe über dem Boden angebrachte bleierne Röhre einströmen gelassen; oder

man erhitzt Kupferabfälle, Kupferasche oder Kupferhammerschlag in einem Flammenofen bis zur vollständigen Oxydation und löst das Oxyd in verdünnter Schwefelsäure. Die auf eine oder andere Weise erhaltenen Lösungen werden dann, wie oben angegeben, der Krystallisation unterworfen.

Aus künstlich dargestelltem Schwefelkupfer stellt man den Kupfervitriol auf folgende Weise dar. In einem Flammenofen werden Kupferbleche bis zu starkem Glühen erhitzt, und, nachdem sie eine Zeitlang glühend erhalten sind, wird der Zug des Ofens unterbrochen und grob zerstoßener Schwefel (etwa $^1/_3$ des Gewichts der Kupferbleche) auf das metallische Kupfer geworfen, mit welchem sich der Schwefel zu Halb-Schwefelkupfer sehr rasch verbindet. Hierauf wird der Zug wieder hergestellt und durch Calcination das entstandene Schwefelkupfer zu schwefelsaurem Kupferoxyd und zu Kupferoxyd oxydirt. ($Cu_2S + 5O$ geben $CuO, SO_3 + CuO$). Die oxydirte Masse wird nun noch warm in mit Wasser angefüllte Bottiche geschüttet, um das Kupferoxyd und basische Salz aufzulösen, für welchen Zweck soviel Schwefelsäure hinzugesetzt wird, als zur Sättigung des Kupferoxyds erforderlich ist. Die klare Lösung wird nach 12stündigem Auslaugen von ungelöstem Rückstande abgegossen und zur Krystallisation hingestellt. Der Rückstand wird zur weitern Schweflung und Oxydation wieder in den Ofen gebracht.

Eine große Menge Kupfervitriol wird bei der Scheidung des Goldes vom Silber (beim Affiniren) erhalten. Das goldhaltige Silber wird nämlich, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, wodurch schwefelsaures Silberoxyd gebildet wird, während das Gold ungelöst zurückbleibt. Die Lösung des schwefelsauren Silberoxyds wird mit metallischem Kupfer zusammengebracht; es löst sich von letzterem 1 M.-G. in der Schwefelsäure auf, während das Silber metallisch gefällt wird; denn $AgO, SO_3 + Cu$ liefern $CuO, SO_3 + Ag$. Der auf diese Weise dargestellte Kupfervitriol ist vollkommen rein. Endlich läßt sich auch Kupfervitriol durch Abdampfen der Cementwässer darstellen.

Prüfung der Reinheit.

Die Reinheit des Kupfervitriols erhellt schon aus der lasurblauen Farbe. Vor Allem darf er nicht in's Grünliche schimmern und muß er sich in Wasser vollkommen lösen; eine etwa grüne Lösung deutet auf einen Gehalt an Eisengehalt. Dieser wird gefunden, indem man die Auflösung mit etwas reiner Salpetersäure erwärmt, wodurch das schwefelsaure Eisenoxydul in Oxydsalz verwandelt wird; setzt man nun Aetzammoniak hinzu, so werden bräunliche Flocken von Eisenoxydhydrat erscheinen; filtrirt man diesen Niederschlag ab, wäscht ihn aus und trocknet ihn, so kann man nach dem Glühen desselben, wenn man die ursprüngliche, der Prüfung unterworfene Menge Kupfervitriol

(etwa 2—4 Gramm) gewogen hatte, die Quantität des Gehalts an Eisenvitriol erfahren. — Je 40 Gewichtstheilen des durch Glühen erhaltenen Eisenoxyds entsprechen 132 Gewichtstheile Eisenvitriol. — In der blauen ammoniakalischen Lösung läßt sich etwa vorhandenes Zink nachweisen, indem man Aetzkali oder Aetznatron im Ueberschuß hinzusetzt und so lange kocht, bis Ammoniackgeruch garnicht mehr wahrnehmbar ist. Es wird nun das Kupferoxyd hierdurch gefällt, während Zinkoxyd gelöst bleibt. Aus der abfiltrirten alkalischen Lösung wird dasselbe, wenn es zugegen war, durch Schwefelwasserstoff in weißen Flocken gefällt werden, oder man kann die Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisiren und das Zink durch kohlensaures Natron fällen.

Ueberhaupt darf eine Kupfervitriollösung, nachdem aus derselben das Kupfer durch Schwefelwasserstoff, als Schwefelkupfer gefällt worden ist, in der von dieser abfiltrirten Flüssigkeit keine Base, namentlich kein Eisenoxydul und Zinkoxyd enthalten.

Um den Kupfervitriol von Eisenvitriol zu reinigen, kann man denselben in einem Flammenofen erhitzen, wodurch Schwefelsäure, schweflige Säure und Wasser aus dem Eisenvitriol entweichen, während Eisenoxyd zurückbleibt, welches beim Auflösen des nicht zersetzten Kupfervitriols nicht in die Lösung übergeht. Reiner Kupfervitriol soll 31,8 Kupferoxyd oder 25,3 metallisches Kupfer enthalten. Um den Kupfergehalt zu bestimmen, verfährt man nach der früher angegebenen maßanalytischen Kupferprobe mit Schwefelnatrium oder auch nach einer der anderen, daselbst aufgeführten.

Doppelvitriol oder gemischter Vitriol ist eine aus Kupfervitriol und Eisenvitriol bestehende, zusammen krystallisirten Vitriol, welcher namentlich früher sehr viel in den Handel kam. Man bedient sich zur Darstellung desselben der Vitriollaugen von bestimmtem Gehalt, welche zusammen gemischt und bis zur Krystallisation abgedampft werden, oder man löst auch wohl beide Vitriole in bestimmten Verhältnissen zusammen auf. — Admonter Vitriol enthält 83%, Doppel-Admonter 80% und Salzburger (Doppel-Adler) 76% schwefelsaures Eisenoxydul. Zuweilen findet sich auch noch schwefelsaures Zinkoxyd (weißer Vitriol) in den gemischten Vitriolen.

Anwendung des Kupfervitriols.

Der Kupfervitriol findet Anwendung in der Färberei zum Schwarzfärben von Tuch, Wollgarn, zur Darstellung der erwähnten Kupferfarben, des neutralen essigsauren Kupferoxyds, zum Verkupfern von Eisen, zum Brüniren des Eisens, zum Färben des Goldes, zum Einweichen des Getreides (vor dem Säen), zur Erhaltung von Holz, um dasselbe vor Fäulniß zu be-

wahren, ebenso von Leinwand und namentlich zur Erzeugung galvanoplastischer Abdrücke, so wie endlich in der Heilkunde. — Der gemischte Vitriol ist namentlich in der Färberei benutzt worden; jedoch wird jeder vernünftige Färber solche Fabrikate nicht kaufen, sondern Kupfer- und Eisenvitriol in dem erforderlichen Verhältniß anwenden.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak ($CuO, SO_3 + CuO, NH_4O$, oder $H_4NO, SO_3 + H_3N, CuO$). Durch Behandlung des Kupfervitriols mit Aetzammoniakflüssigkeit, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich völlig wieder aufgelöst hat, erhält man eine dunkel-lasurblaue Flüssigkeit, aus welcher beim Zusatz von Alkohol schön blau gefärbte Krystalle in geschobenen vierseitigen Säulen von metallisch-stechendem Geschmack erhalten werden, die sich an der Luft allmählig zersetzen, indem Ammoniakgas entweicht und kohlensaures Kupferoxyd zurückbleibt. Diese Krystalle bestehen aus 1 M.-G. Kupferoxyd, 1 M.-G. Schwefelsäure, 1 M.-G. Wasser und 2 M.-G. Ammoniak ($CuO, SO_3, HO, 2 H_3 N$; in 100 Thl. 32,22 Kupferoxyd, 27,89 Ammoniak, 32,58 Schwefelsäure, 7,31 Wasser).

Ueber die Anordnung der Bestandtheile in dieser Verbindung sind die Ansichten verschieden. Nach der obigen ersten Formel ist es ein schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak d. h. basisch-schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak. Die Verbindung entsteht, indem das Ammoniak den Kupfervitriol zersetzt, und es bildet sich dann wahrscheinlich schwefelsaures Ammoniak und Kupferoxyd-Ammoniak, welche beide zusammen verbunden mit Hydratwasser vereint in dem Grade krystallisiren, als Alkohol zur Flüssigkeit gesetzt wird, welcher dazu dient, derselben Wasser zu entziehen, da die Flüssigkeit nicht abgedampft werden darf.

Das Salz wird in der Kattundruckerei, als Erkennungsmittel der arsenigen Säure und in der Heilkunde angewendet. Die Prüfung desselben auf Reinheit erhellt aus dem beim Kupfervitriol Gesagten.

Salpetersaures Kupferoxyd (CuO, NO_5) krystallisirt mit 3 M.-G. Wasser in dunkelblauen säulenförmigen Krystallen von 1,74 spec. Gew. von ätzendem, scharfem Geschmack aus einer durch Auflösen von Kupfer oder von Kupferasche in Salpetersäure erhaltenen Lösung, wenn diese vorsichtig abgedampft wird. Das Salz zerfließt sehr leicht, löst sich in Wasser auf und ebenfalls in Alkohol. Wird die Lösung bei niederer Temperatur abgedampft, so erhält man tafelförmige Krystalle mit 6 M.-G. Wasser.

Bei gelindem Erhitzen geht das neutrale Salz in ein basisches über, welches aus $3 CuO, NO_5 + HO$, nach Anderen $4 CuO, NO_5 + 3 HO$ zusammengesetzt ist.

Man hat das salpetersaure Kupferoxyd zum Brüniren des Eisens zur

Darstellung von Bergblau und Kupferoxyd angewendet, aber es wird auch in der Zeugdruckerei und als Oxydationsmittel für andere Metallsalze benutzt. Die Prüfung geschieht wie beim Kupfervitriol.

Arsenigsaures Kupferoxyd, (Schweinfurter Grün, Scheel's Grün) wird beim Arsen besprochen werden.

Kupferlegirungen.

Das Kupfer eignet sich nicht zum Guß, da es beim Erkalten leicht blasig wird; durch einen Zusatz von Zink, so wie von anderen Metallen verliert jedoch das Kupfer jene für den Guß nachtheilige Eigenschaften. Außerdem haben derartige Legirungen mit dem Kupfer eine größere Härte, die Eigenschaft, sich weniger leicht zu oxydiren, und zum Theil auch eine schönere Farbe. Das Kupfer ist wahrscheinlich geeignet, mit allen metallischen Elementen eine Legirung einzugehen, nur sind die Versuche noch nicht in ausgedehnter Weise ausgeführt worden.

Die wichtigsten Legirungen sind: Messing, Bronze, Kanonenmetall, Glockenmetall, Spiegelmetall, Neusilber.

Messing besteht bekanntlich aus Kupfer und Zink, dessen schöne gelbe Farbe mit dem zunehmenden Zinkgehalt blasser, mit dem abnehmenden goldgelber wird. In der Kälte ist es hämmerbar, läßt sich walzen und zu Draht ausziehen, schmilzt leichter als Kupfer, bei 921^0; sein spec. Gew. wechselt, je nach dem Gehalt an Kupfer, zwischen 7,824 — 8,44. Das gewöhnliche Messing, d. h. die hellgelbe, Legirung besteht im Allgemeinen aus 71,5 Kupfer und 28,5 Zink. Die rothgelbe Legirung, Rothmessing (Tombak) aus 84,5 Kupfer und 15,5 Zink; beide Legirungen sind sehr dehnbar. Im Allgemeinen nimmt mit der Steigerung des Zinkgehalts die Hämmerbarkeit ab, während sich Schmelzbarkeit und Härte vergrößern. Eine Legirung aus 90 Thl. Kupfer, 10 Thl. Zink, röthlich-gelb, feinkörnig auf dem Bruch, zeigte sich bei Versuchen gut hämmerbar, desgleichen eine aus 84 Kupfer und 16 Zink, ferner aus 75 Kupfer und 25 Zink, von gelber Farbe, dichtkörnigem Bruch sehr hämmerbar, 65 Kupfer, 35 Zink sehr hämmerbar, von heller grün-gelber Farbe und blättrigem, krystallinischem Bruch. Eine solche Zusammensetzung, wie die letztere, zeigte auch eine englische Probe. 60 Kupfer, 40 Zink übertreffen diese Legirung aber an Schmiedbarkeit. In dem englischen Yellow metal ist die Zusammensetzung 60,16 Kupfer und 39,71 Zink. Eine aus 3 Thl. Kupfer, 2 Thl. Zink zusammengeschmolzener Stab läßt sich zu einem Schlüssel ausschmieden. Die Legirung steht hinsichtlich der Farbe zwischen Tombak und Messing, zeigt starken Glanz, feines dichtes Gefüge und bei 10^0 ein spec. Gew. von 8,44.

Folgende Analysen liefern die Zusammensetzung einiger Messingsorten.

	Nro. I.	Nro. II.	Nro. III.
Kupfer	71,36	70,29	72,22
Zink	28,15	29,26	25,20
Zinn	—	0,17	1,64
Blei	—	0,28	0,28

Nro. I. Messing von Neustadt=Eberswalde. Nro. II. Englisches Messing. Nro. III. Messingdraht von Iserlohn.

Das gewöhnliche Messing wird, wie aus Obigem hervorgeht, durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Zink erzielt, und meistens geschieht dies in der Weise, daß man in mehreren Tiegeln eines Ofens, wie ihn Fig. 20 darstellt, zunächst Abfälle von Messing einschmelzt und dann Kupfer nebst Zink hinzusetzt.

In der vorliegenden Abbildung des Ofens stehen die Tiegel a auf den Gurtbögen x. Der Raum c enthält angezündetes Brennmaterial, dessen Flamme die Tiegel umspielt und die Oeffnung g dient zur Entweichung der Gase.

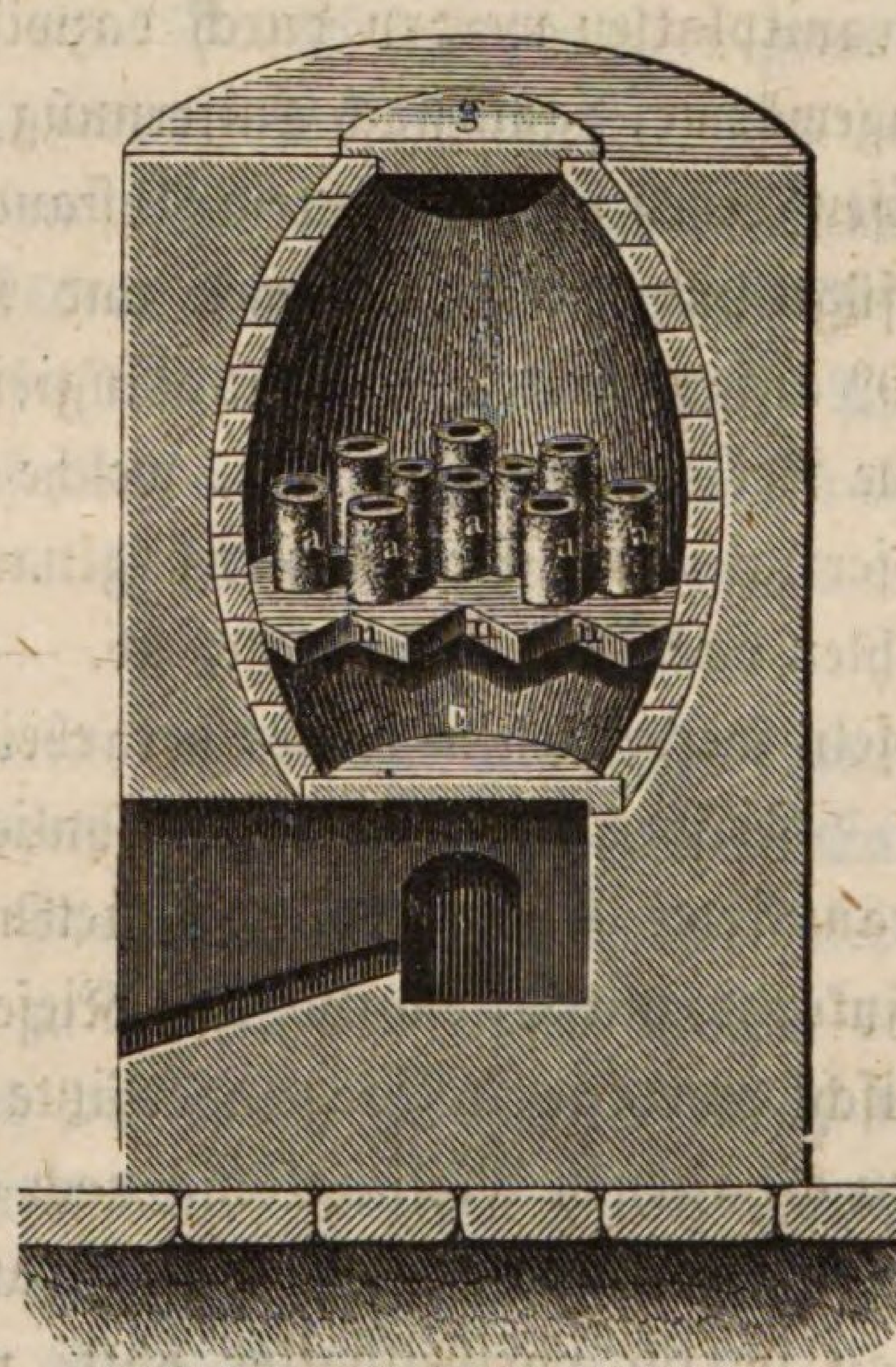


Fig. 20.

Das Verhältniß der zu schmelzenden Metalle wird in der Regel so gewählt, daß die Zusammensetzung des gewöhnlichen gelben Messings 15—24 Thl. Zink und 76—84 Kupfer entspricht. Mitunter werden 55 Pfd. Rosetten= oder Garkupfer, 24 Pfd. Zink, 41 Pfd. Messingblechschnitzeln, überhaupt Messingabfall, oder 25 Pfd. Messingabfall, 66 Pfd. Kupfer und 29 Pfd. Zink genommen. Von dieser 120 Pfd. ausmachenden Beschickung, soll der Abgang beim Schmelzen 3—4 Pfd. betragen. Um die Schmelzung auszuführen, bringt man gewöhnlich zuerst die Messingabfälle in etwa 16 Zoll hohe, im oberen Durchmesser $9\frac{1}{2}$ Zoll, im unteren $6\frac{1}{2}$ Zoll weite Tiegel von feuerfestem Thon; sind die Abfälle niedergeschmolzen, so wird der Tiegel aus dem Ofen genommen und die Hälfte der Zinkmenge in Stücken von 1—3 Cubikzoll Größe eingetragen, mit Kohlenlösche bestreut, darauf die Hälfte mit Kohlenbeschickung und endlich das übrige Zink und Kupfer in Schichten mit

bestreutem Kohlenstaub, womit schließlich die ganze Beschickung in stärkerer Lage bedeckt wird, um das Schlackenansetzen zu verhindern. Ist die Beschickung geschmolzen, so wird dieselbe in zwei leere, bereits in dem Ofen vorgewärmte Tiegel gegossen, welche man auf der Hüttensohle mit glühenden Kohlen umgeben hat, während man die entleerten Schmelztiegel wieder mit neuer Beschickung besetzt und in den Ofen bringt. Soll nun ein sogenanntes Stückmessing (Arcot) verfertigt werden, so gießt man das geschmolzene Metall in eine mit Lehm ausgeschlagene, mit Kohlenstaub angestäubte und angewärmte Grube. Die gegossene Masse wird dann in kleine Stücke zerschlagen und an die Gelbgießer zum weiteren Gusse verkauft. Um das Messing besser zerschlagen zu können, wird es jetzt gewöhnlich aus den Gußtiegeln in Eingüsse gegossen, welche große, sehr dicke Platten mit tiefen, sich kreuzenden Furchen liefern. Will man Tafelmessing erzielen, so wird das geschmolzene Metall, zwischen zwei große angewärmte Granitplatten gegossen. Diese Granitplatten oder Gießsteine werden zuvor mit gut verarbeitetem Lehm dünn beschlagen, welcher Kör oder Chör genannt wird. Vor jedem Guß wird ein dünner Ueberstrich mit Kuhmist gegeben. Die Granitplatten werden durch dazwischen gelegte glühende Kohlen vorher stark angewärmt, dann nach Entfernung derselben durch an den Rändern angelegte Eisenschinen in bestimmtem Abstand von einander, zu einer Form zusammengefügt und durch Klemmen und Keile zusammengehalten, im Winkel von 30° aufgerichtet. Um das Eingießen in die Steine zu erleichtern, setzt man eine Art von Trichter auf, welche aus, mit Lehm beschlagenen, Eisenblech gefertigt und Steinmaul genannt werden. — Formen aus Eisenguß kühlen das Messing zu rasch ab. — Die auf diese Weise erhaltenen Messingtafeln werden dann weiter verarbeitet (siehe weiter unten).

Früher pflegte man gewöhnlich das Messing zu bereiten, indem man granulirtes Kupfer mit geröstetem Galmei, im Wesentlichen kohlensaures Zinkoxyd mit Eisenoxyd und Kieselsäure gemengt, dem Kohlenpulver zugemischt worden, in Tiegeln erhitzte, zuletzt bis zum Schmelzen brachte und den erhaltenen Messingkönig noch ein oder mehrere Male, durch Zusatz von etwas Zink umschmolz. Diese alte Methode wird in einigen Fällen, wo man sie für vortheilhafter hält, noch angewendet, so benutzt man z. B. zu Holywell in Nord-Wales Galmei, welcher dort mit einer Menge Bleierz gemischt, gefunden wird, welches letztere durch Abschlagen, Zermalmen und Waschen entfernt wird, während der erstere in fein zertheiltem Zustande zurückbleibt und geröstet, zu Pulver zerkleinert, mit Kohlenpulver gemischt und Kupfer versetzt, zur Erzielung von Messing, geschmolzen werden kann. Das Verhältniß vom Kupfer zum Galmei beträgt $^1/_2$ Ctr. des erstern, $^3/_4$ Ctr. des letzteren, wozu $^1/_3$ des Volumens beider an Kohlenstaub

erforderlich ist. Die daraus erhaltene Menge Messing beträgt etwa 70—72 Pfd.

Die Anwendung des Stückmessings bezieht sich auf die verschiedenen Gußwaaren, und es mag noch bemerkt werden, daß mitunter in dem Messing etwas Blei enthalten ist, welches entweder von der Unreinheit des Kupfers, von etwa angewandtem bleihaltigem Galmei herrührt, oder auch absichtlich zugesetzt worden ist. Für Gegenstände, welche abgedreht werden, ist nun ein solches bleihaltiges Messing sehr geeignet, weil das Blei das Messing kurz macht. Solches Messing läßt sich auch besser feilen, da es die Feile nicht beschmiert; $^1/_2{}^0/_0$ Blei reicht indessen dazu aus; aber das bleihaltige Messing kann nicht ausgehämmert und ausgewalzt werden. — Blei läßt sich in einer Lösung von Salpetersäure leicht durch Schwefelsäure nachweisen.

Die Anwendung des Tafelmessings ist verschiedener Art, theils wird daraus Draht gezogen, theils wird es zu Kesseln ausgeschlagen oder zu Blech (Latun) gewalzt. Um Draht daraus zu ziehen, werden die Tafeln durch große Scheeren, vermittelst Hebel in Bewegung gesetzt, in Streifen zerschnitten. Die so erhaltenen Streifen oder Drahtbänder werden gewalzt durchgeglüht, durch Kaltwalzen gezogen, sodann in schmale Streifen auf einem Schneidewerke zerschnitten und dann wie der Eisendraht behandelt, d. h. auf den Drahtzug gegeben. Der gröbere Draht wird vor dem Feinziehen geglüht und mit verdünnter Schwefelsäure gebeizt und in einer Auflösung von Weinstein und Kochsalz ausgesotten. — Für die feineren Drahtnummern pflegt man die Löcher, durch welche derselbe gezogen wird, durch Rubin (siehe Thonerde) zu bohren.

Das Messingblech wird nun allgemein, nicht mehr wie früher, durch Hämmer ausgereckt, sondern auf Walzwerken ausgewalzt. Zu dem Ende werden die, durch Zuschneiden erhaltenen Streifen geglüht, gewalzt, wieder ausgeglüht und nach dem Erkalten bis zu der erforderlichen Stärke von Neuem gewalzt. Bevor die Bleche durch die Walze gelassen werden, bestreicht man sie mit Fett, wodurch sie leichter durchgehen und glatter werden. Die dünneren Bleche pflegt man Rollmessing zu nennen.

Nach dem Walzen und nochmaligem Ausglühen werden die schwarzen, mit Kupferoxyd bedeckten Bleche gebeizt und geschabt. Zuerst werden sie 25—30 Minuten lang in eine schwache, dann eine stärkere, zuletzt in eine starke Beize gestellt und endlich werden sie über einem Arbeitsblock ausgespannt und mit einem Messer geschabt, bevor sie mit Oel bestrichen sind, wobei von etwa 45 Ctr. 4 Ctr. Späne abfallen. Uebrigens benutzt man auch mechanische Schabebänke, auf denen das Messingblech unter einem stählernen Instrumente durchgezogen wird. Das zu Kesseln bestimmte

Messingblech wurde früher lediglich durch Hämmer bearbeitet, jetzt aber werden Kesselböden auch gewalzt.

Ein durch Walzen oder Schlagen mittelst eines Hammers erzieltes sehr dünnes Messingblech, liefert das Knitter- oder Rauschgold. Zu den unechten Goldtressen setzt man glühende Kupferstangen den Dämpfen von Zink aus, indem man sie in einer eisernen oder thönernen Röhre mit Zink erhitzt, (wodurch sie sich oberflächlich in Messing verwandeln) und dann zu Draht auszieht.

Legirungen von Messing dienen ferner als Hartloth, Schlagloth zum Löthen von Kupfer, Messing und diesem ähnlichen Legirungen zum Löthen von Kupfer, Stahl etc. Zum Löthen von Kupfer benutzt man das Schlagloth, welches aus 8 Thl. Messing und 2 Thl. Zink besteht, oder auch wohl das Hartloth, welches aus 2 Thl. Messing und 1 Thl. Zink besteht und gleichfalls zum Löthen von Messing, so wie sehr gut zum Löthen von Stahl z. B. von Brillengestellen benutzt wird, wozu aber auch eine Legirung von 5 — 6 Thl. Messing und 1 Thl. Zinn oder eine gemischte Legirung aus 1 Thl. Messing, $^1/_3$ Zink, $^1/_8$ Zinn, oder endlich das aus gleichen Theilen Zinn und Blei bestehende Schnellloth angewandt werden kann. Zu sehr festen Löthungen bedient man sich einer Legirung aus 6 Thl. Messing, 5 Thl. Silber und 2 Thl. Zink.

Dem Messing ähnliche Legirungen sind: das Prinzmetall (3 Thl. Kupfer, 1 Thl. Zink), das Bathmetall (55 Thl. Kupfer, 45 Thl. Messing). Mosaisches Gold: 100 Thl. Kupfer, 52 — 55 Zink. Platine: eine weiße Legirung zu Knöpfen (53 Kupfer, 57 Zink und 32 gelbes Messing, 3 Zink, 1 Zinn, oder 32 gelbes Messing, 4 Zink, 2 Zinn. Blaßgelbe Legirung zur galvanischen Versilberung: 76,2 Rosettenkupfer in Tiegeln geschmolzen, dazu 9,5 Messing und dann 14,3 Zink oder: 32 Kupfer, 4 Messing, 6 Zink. Vor dem Ausgießen wird dann etwas Salpeter auf den Fluß geworfen.

Ueber das Vermessingen sehe man beim Verbronzen und Verkupfern unter: „galvanoplastische Ueberzüge".

Tomback (Rothmessing) wird vorzüglich zu Gegenständen verarbeitet, welche vergoldet werden sollen, d. h. ein goldähnliches Ansehen erhalten sollen, und dient außerdem bei Maschinen zu Zapfenlagern und Büchsen, wo es schneller sich abnutzt als gelbes Messing. Zu sehr dünnen Blättchen ausgeschlagen, bildet es das unechte Blattgold (Goldschaum), welches auf gleiche Weise ausgeschlagen wird, wie das Gold (siehe Gold). Käuflicher Tomback enthält auf 84,5 Kupfer 15,5 Zink. Zur Verfertigung desselben werden je nach dem Fabrikat, was erzielt werden soll, auch andere Verhältniß-Antheile von Zink auf Kupfer genommen. Aehnliche Legirungen sind ferner

Mannheimergold: 7 Kupfer, 3 Messing, $1^1/_2$ Zink, oder: 70 Kupfer, 30 Messing, 0,6 Zinn.

Prinzmetall: 2—3 Thl. Kupfer mit 1 Zink. Pinchbeck: 2 Kupfer, 1 Messing. Bronze, welche aus Kupfer, Zinn, oder aus Kupfer, Zinn und Zink besteht. Man unterscheidet als solche: 1) Kanonenmetall, 2) Glockenmetall, 3) Statuenbronze.

Das Kanonenmetall (Geschützmetall, Stückgut) muß Zähigkeit, Härte, Elasticität und chemische Beständigkeit besitzen. Es wird aus Legirungen von Kupfer und Zinn, letzteres von 9—10% enthaltend, bereitet. Am allgemeinsten wendet man 100 Thl. Kupfer und 10 Zinn, in Frankreich gewöhnlich auf 100 Thl. 11 Thl. Zinn an. Ein Zusatz von Zink, Blei, Eisen hat sich als unzweckmäßig erwiesen. — Die Farbe des Kanonenmetalls ist gelblich. Beim Erstarren des Gusses trennt sich die Metalllegirung zum Theil, indem sich eine zinnreichere weiße Legirung in der Mitte ausscheidet, welche durch vorsichtiges Erhitzen sogar abgesaigert wird, so daß das Metall als ein inniges Gemenge einer sehr harten, zinnreichen Legirung und von reinem Kupfer und einer zinnärmeren betrachtet werden kann. Zur Herstellung der Legirung werden zwei verschiedene Arten von Oefen benutzt, von denen die eine Art eine kreisrunde die andere eine elliptische Gestalt hat; in ersterer Art wird gewöhnlich Holz, in letzterer Kohle gebrannt. — Künstliche Gebläse werden in keinem Fall angewandt, aber der Zug wird um so viel verstärkt, als erforderlich ist, den gehörigen Hitzgrad zu erzeugen, ohne irgend sauerstoffhaltige Gase in den Ofen eintreten zu lassen; denn diese würden eine Verschlackung der Metalle veranlassen. Fig. 21 A und B stellen einen Ofen dar, wie er in der Kanonengießerei zu Toulouse gebraucht wird, einen Schmelzofen, welcher einem runden Flammenofen ähnelt. A ist die Feuerung, b der Schlund, der aus der Thür C führt, durch welche gespaltenes Holz auf den Rost geworfen wird. d ist der Aschenfall, welcher durch eine geneigte Ebene e und die Treppe f unterstützt ist. G stellt einen Kanal vor, durch welchen die Luft zu dem Feuer zugelassen wird, um die Verbrennung des Brennmaterials zu unterhalten. Außerdem stehen andere Züge hiermit in Verbindung, damit ein hinreichender Luftzutritt gestattet werden kann, wie z. B. ein solcher bei H gezeigt ist. Durch die Kanäle n n oder vielmehr Kaminröhren, welche in die Esse O führen, wird der Zug befördert. Die Flamme wird nun dadurch genöthigt, bei i sich auf der Sohle vermittelst der Feuerbrücke des Ofens bei k zu verbreiten. M ist eine Arbeitsöffnung, deren sich eine andere von gleicher Art an der entgegengesetzten Seite befindet, welche beide dazu dienen, um das Verarbeiten der Beschickung zu bewerkstelligen und durch Thüren von Eisenblech verschlossen werden können. Neben dem Ofen befindet sich eine Dammgrube R R, in

welcher die eingelegten Formen s s s sich befinden und eine ähnliche Grube ist V, welche dazu dient, um die Thonmasse aufzunehmen. Beide Dammgruben sind zur Abhaltung von Feuchtigkeit mit Cement bekleidet; in die Dammgrube R werden die Formen gebracht und diese dadurch, daß man

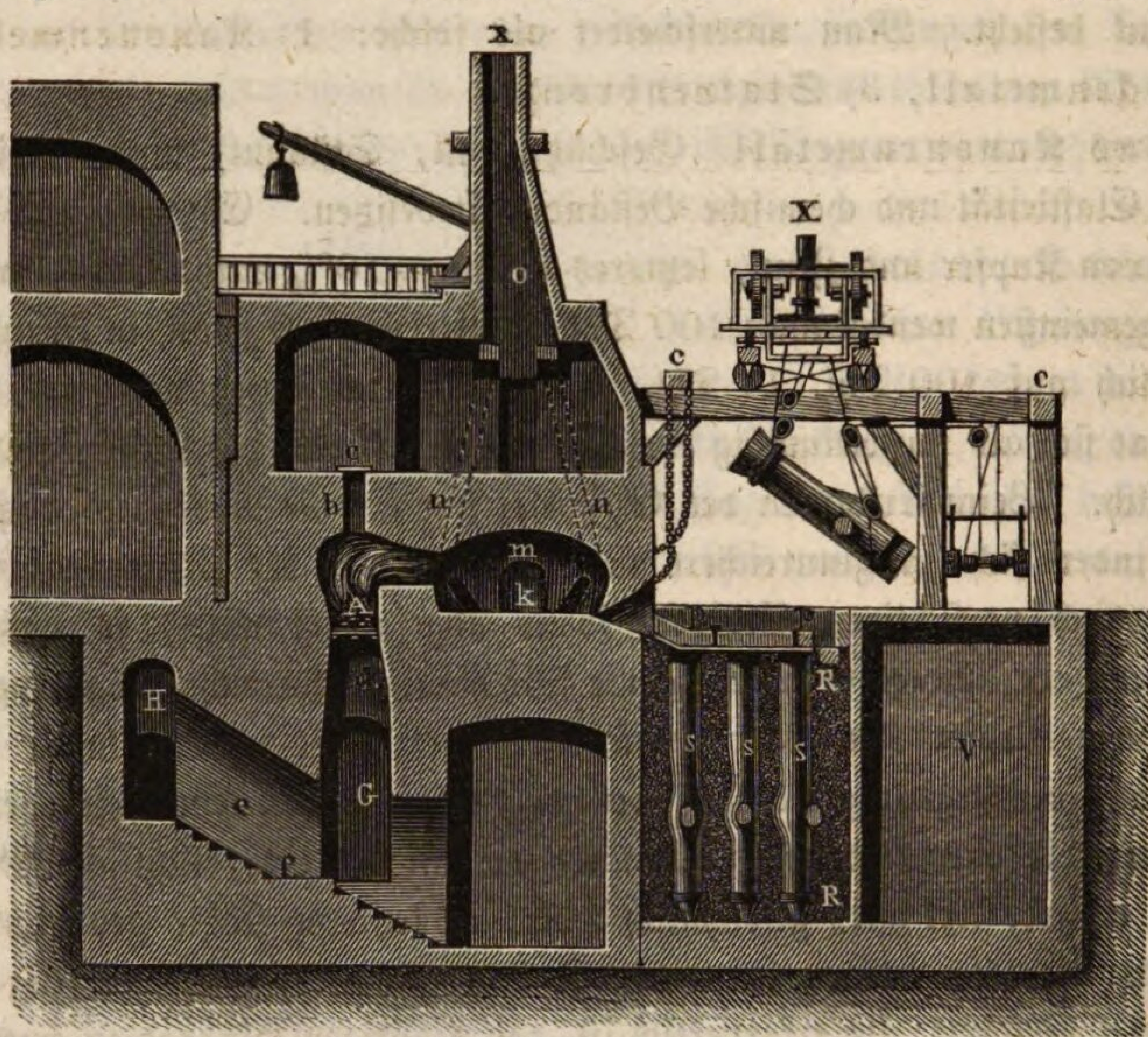


Fig. 21 A.

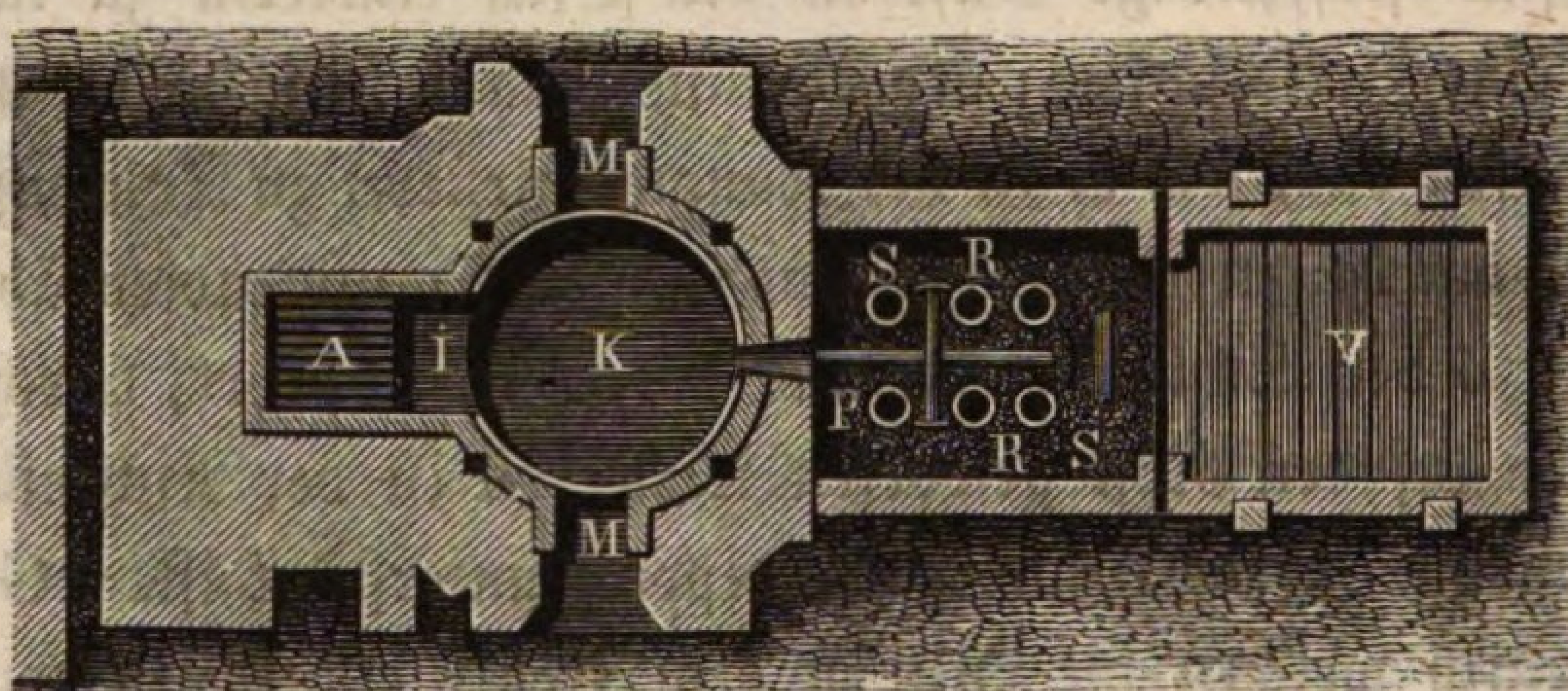


Fig. 21 B.

Erde um sie stampft in unveränderlicher Lage erhalten. Die Formen bestehen aus einem innigen Gemenge von Thon 2 Thl. (dem Maße nach) Sand (1 Thl.) trockner Pferdedünger ($^1/_2$ Thl.) und Kuhhaaren ($^1/_2$ Thl.) Sie werden über einem Relief-Modelle geformt, das man im Innern zerstört, nachdem die Formen fertig und durch eine Eisenarmatur befestigt sind. Ueber der Mündung des Geschützes verlängert sich die Form beträchtlich, (der verlorene Kopf). Die Formen werden bei hoher Temperatur gebrannt, und kommen dann in die Dammgruben. Das geschmolzene Metall wird nun durch die Kanäle p p in die Formen geleitet und über den Dammgruben

befindet sich eine Art Eisenbahn c c, auf welcher der Wagen x läuft, der eine Winde trägt, die dazu dient, um die Formen nach dem Gusse aus den Gruben zu winden und sie zu transportiren.

Die Beschickung des Ofens besteht aus alter Bronze umzugießender Geschütze und ähnlichem Material, dessen Zusammensetzung durch die Analyse bekannt sein muß, um das oben angegebene Verhältniß, nämlich auf 100 Kupfer, 11 Zinn zu haben.

Zuerst bringt man die alten Geschütze ꝛc. auf die Sohle des Ofens an die Feuerbrücke, dann setzt man Kupfer in Barren und endlich eine sehr zinnreiche Legirung und das nöthige Zinn später dem flüssigen Metalle hinzu. Während der ersten 3 — 4 Stunden ist das Feuer schwach und die zinnreichen Legirungen fangen an zu schmelzen; nach 6 — 7 Stunden ist fast Alles geschmolzen. Der Gießer rührt dann mit Stangen und schiebt dann das Nichtgeschmolzene nach der Feuerbrücke, er rührt dann zum zweiten Male tüchtig, entfernt die Schlacken von der Oberfläche des Metallbades und giebt dann, nachdem die Thüren fest verschlossen sind, rasch starke Hitze, rührt, schäumt die Legirung zum dritten Male ab und leitet das Metall nach und nach in alle Formen.

Einige Minuten nach dem Guß zeigt sich in den oberen Formen ein Aufsprudeln, indem, wie schon erwähnt, ein Absaigern einer leicht schmelzbaren zinnreichen Legirung (20 — 22%) erfolgt. Das fertige Geschütz ist daher nicht gleichförmig in seiner Zusammensetzung. Die Menge des Zinns vermindert sich vom untern bis zum obern Theil des Kupfers.

12 Stunden nach dem Guß entfernt man die Erde von den Formen, um die Abkühlung zu befördern, nach 48 Stunden hebt man die Formen heraus, zerbricht sie und transportirt die Bruchstücke. — Uebrigens wird nach neueren Versuchen mit Gußstahlkanonen wohl der Gußstahl das eigentliche Kanonenmetall werden.

Glockenmetall (Glockengut, Glockenspeise) muß bei starkem und schönem Klang Härte und Festigkeit besitzen, ist eine leichtschmelzbare, sehr dünnflüssige, nach dem Erkalten gelbliche grauweiße Legirung, welche auf 80 — 75 Thl. Kupfer 20 — 25 Thl. Zinn enthält. — Der Ton einer Glocke hängt ab von dem Durchmesser der Glocke, ihrer Dicke, Steifheit oder Elasticität und ihrer Schwere; die beste Mischung für Glockenmetall sind: 78 Thl. Kupfer, 22 Thl. Zinn; ein Zusatz von anderen Metallen ist theils nutzlos, theils schädlich. Selbst Silber hat keinen vortheilhaften Einfluß, wiewohl man früher gemeint hat, daß der ausgezeichnete Klang mancher älteren Glocken von dem Silbergehalt herrühre.

Folgende Analysen geben die Zusammensetzung verschiedenen Glockenmetalle:

	Nro. I.	Nro. II.	Nro. III.	Nro. IV.
Kupfer	80,0	73,94	72,52	76,1
Zinn	10,1	21,67	21,06	22,3
Zink	5,6	—	—	—
Blei	4,3	1,19	2,14	—
Nickel	—	2,11	2,66	—
Eisen	—	0,17	0,15	1,6
Arsen	—	Spur	Spur	Spur.

Nro. I. Englisches Glockengut. Nro. II und III. Zusammensetzung des Glockenguts von verschiedenen Tönen des Glockenspiels zu Darmstadt, gegossen 1670. Nro. IV eine Glocke von Rouen aus dem zwölften Jahrhundert.

Die chinesischen Gong-Gongs (Tam-Tams der Franzosen), beckenartig gestaltete Instrumente, deren Boden dünn gegossen und geschlagen ist, welche, wenn man sie mit einem hölzernen mit Leder überzogenen Schlägel schlägt, Töne von sich geben, bestehen aus 78 Kupfer und 22 Zinn. Ist die Legirung geschmolzen, wird sie in Formen gegossen, dann glühend abgekühlt, wieder in einen Ofen gebracht, in welchem sie wieder rothglühend gemacht wird. Sobald sie geformt ist, wird sie wiederum in einen Ofen gebracht und zum Rothglühen erhitzt, alsdann zwischen eiserne Scheiben eingefügt, in Wasser eingetaucht und erkalten gelassen. Aus dem Wasser gezogen, lassen sich die wenig verunstalteten Gußstücke unter dem Hammer verarbeiten. Ein frischer Guß der Legirung ist von grauweißer Farbe, von einem dichten Korn. In ähnlicher Weise wie Gongs-Gongs werden auch die Becken, Cymbeln der Chinesen für Janitscharenmusik dargestellt. Zu kleinen Uhrglocken und kleinen Tischklingeln nimmt man ähnliche Legirungen; für erstere 75 Kupfer, 25 Zinn, für letztere 80 Zinn, 17 Kupfer, 0,5 Wismuth; oder 19 Zinn, 1 Kupfer, etwas Antimon; oder auch dieselbe wie für Uhrglocken. Eine Legirung von 112 Kupfer, 48 Messing, 1 Zinn soll die Farbe des Goldes besitzen. Eine andere Legirung aus 6 Zinn, 4 Kupfer, 8 Antimon oder 79 Kupfer, 5 Zink, 8 Zinn und 8 Blei; so wie 80 Zink, 40,5 Zinn, 5,5 Kupfer liefern Zapfenlagermetall; desgleichen soll eine Legirung von 20 Kupfer, 4 Zinn, 0,5 Antimon für Gegenstände, welche der Reibung ausgesetzt sind, sehr geeignet sein. Eine Legirung aus 20 Kupfer, 6 Zink, 1 Zinn soll für Gegenstände zu empfehlen sein, welche Stöße zu erleiden haben. 17 Kupfer, 1 Zink, 0,5 Zinn, 0,25 Blei liefern eine sehr gute Legirung für Gegenstände, welche der Hitze ausgesetzt sind. — Bei der Zusammensetzung dieser Legirungen, schmelzt man zuerst das Kupfer und setzt dem schmelzenden Kupfer die ebenfalls für sie geschmolzenen Metalle zu.

Das Spiegelmetall ist auch eine dem Glockenmetall ähnliche Legi-

rung, welche Kupfer und Zinn in wechselndem Verhältniß enthält; aber als Regel gelten 66,6 Kupfer, 33,4 Zinn, von letzterem überhaupt 30 — 35%. Die Legirung ist von weißer Farbe und wird in großem Maße bei Anfertigung teleskopischer Spiegel so wie zu anderen Zwecken benutzt. Ein ausgezeichneter chinesischer Spiegel zeigte sich aus 80,8 Kupfer, 9,5 Blei, 8,5 Antimon bestehend. Der Spiegel des großen Teleskops von Roß ist aus Kupfer und etwas weniger als die Hälfte Zinn zusammengeschmolzen.

Ganz besonders vortheilhaft soll ein kleiner Zusatz von Arsen sein, so ist z. B. eine Legirung von 32 Kupfer, 15 — 16 Zinn und 2 Thl. Arsen als eine solche empfohlen worden, die sich gehörig poliren läßt, und unter allen bekannten Legirungen am besten das Licht in größter Menge zurückwirft. Zuviel Zinn macht die Legirung bläulich weiß; bei einem zu großen Zusatz von Arsen laufen die Spiegel leicht an und werden blind. Zuerst schmelzt man, wie gewöhnlich, das Kupfer fügt dann das Zinn hinzu, rührt die Masse um, nimmt sie vom Feuer und gießt sie in kaltes Wasser. Die gekörnte Masse wird dann unter Zusatz von Arsen abermals geschmolzen. Statuenbronze zu Bildsäulen, Büsten, Ornamenten ꝛc. der neueren Zeit besteht aus Kupfer, Zink und Zinn, auch wohl mit Zusatz von Blei, in wechselnden Verhältnissen. Die Bronze der Alten hingegen bestand nur aus Kupfer und Zinn mitunter auch daneben aus etwas Blei. Bei der Anfertigung einer derartigen Legirung kommt es sehr auf die Mischungsverhältnisse an. Enthält die Bronze Zinn, so ist die Legirung zwar leichtflüssig, aber auch spröde und kann bei der Zusammenziehung von dünngegossenen Gegenständen von bedeutendem Durchmesser, wie Schalen, Vasen, sehr leicht Risse bekommen, was dagegen durch einen Zusatz von Blei bei rothem Messing vermieden wird. Außerdem ist ein Zusatz von Blei mit Zink sehr vortheilhaft, wiewohl das Blei bei langsamem Erkalten sehr leicht aussaigert. Der Zinkzusatz beträgt gewöhnlich 10 — 18%, der Zinnzusatz 2 — 4%.

Für Statuenbronze brauchbar, sind nachstehende Legirungen aufzuführen: 84,42 Kupfer, 11,28 Zink, 4,3 Zinn, stark roth=gelb gefärbt von 8,737 spec. Gew.; ferner 65,95 Kupfer, 31,56 Zink, 2,49 Zinn, 8,5 sp. G., fast goldgelb; 78 Kupfer, 18 Zink, 4 Zinn orangegelb; 70 Kupfer, 27 Zink, 3 Zinn, hellgelb. Ueberhaupt sind sämmtliche zwischen 65,95 — 84%, Kupfer, 31,5 — 11,5% Zink und 2,5 — 4,3% Zinn, haltende Legirungen als Statuenbronze zu benutzen, aber die, deren Kupfergehalt unter 81%, deren Zinngehalt unter 3,5% und deren Zinkgehalt auf 17% steigt, eignen sich, wie die eine der oben angegebenen, nur zu Bildgüssen, welche vergoldet werden sollen, wofür auch folgende Legirungen empfohlen worden sind: 64,45 Kupfer, 32,44 Zink, 0,25 Zinn, 2,86 Blei, oder: 82 Kupfer, 18 Zink, 5 Zinn, 1,5 Blei. Eine gute Bronze muß eine röthlich=gelbe Farbe, einen

feinkörnigen Bruch besitzen, sich gut feilen, ciseliren lassen, ohne Löcher und Risse 2c. sein, und mit der Zeit einen grünen Ueberzug (Patina) eine dünne Kruste von halbkohlensaurem Kupferoxydhydrat annehmen, wie man ihn auf alter Bronze findet, welche in der Erde gelegen hat, welcher sich jedoch künstlich erzeugen läßt, indem man die Bronze mit einer Auflösung von $4^1/_2$ Thl. Salmiak und 1 Thl. Sauerkleesalz in $94^1/_2$ Thl. destillirtem Essig bestreicht; ferner durch eine Lösung von 1 Thl. Salmiak, 3 Thl. gepulvertem Weinstein, 3 Thl. Kochsalz in 12 Thl. heißem Wasser, vermischt mit 8 Thl. einer Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd. Mit dieser frischen Lösung werden Gußgegenstände mehrere Male überstrichen. Ein dem natürlichen (Patina) ganz ähnlicher Ueberzug wird erzeugt, wenn man die gereinigte Bronze in eine Mischung von Essig eintaucht und dann mehrere Wochen lang einer feuchten Atmosphäre von Kohlensäure aussetzt. Eine schöner chromgrünbrauner Ueberzug soll erhalten werden, wenn man die Bronze mit einer sehr verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd betupft, der etwas Kochsalz zugesetzt ist, sie dann abbürstet, hierauf mit der oben erwähnten Lösung aus 1 Thl. Kleesalz betupft und wiederholt bürstet.

Zum Schmelzen der Bronze wendet man, wie noch bemerkt werden mag, Flammenöfen an, brennt Holz oder Steinkohlen, welche eine starke Flamme geben, da ein rasches Einschmelzen nöthig ist, um nicht zuviel Zink und Zinn durch Verflüchtigung zu verlieren. — Zur Erzielung einer gleichförmigen Mischung wird die Metallmasse mit Holzstangen gerührt.

Folgende Analysen verschiedener Statuenbronze mögen schließlich hier noch Platz finden.

	Nro. I.	Nro. II.	Nro. III.	Nro. IV.	Nro. V.
Kupfer	91,40	83	75	84,2	89,62
Zink	5,53	14	20	11,5	4,20
Zinn	1,70	2	3	3,55	7,70
Blei	1,37	1	2	0,75	0,47

Nro. I. Bronze der Reiter=Statue Louis XIV (1699 gegossen). Nro. II. Bronze der Minerva=Statue in Paris. Nro. III. Bronze der Napoleons=Statue, sehr gelb. Nro. IV. Lessing=Statue in Braunschweig. Nro. V. Statue Heinr. IV.

Ueber Legirungen von Kupfer und Zinn sind in neuerer Zeit Versuche angestellt worden, welche gelehrt haben, daß die Cohäsion bei kupferreichen Legirungen von 70—84% Kupfer am größten ist, aber desto mehr abnimmt, je geringer der Kupfergehalt ist, bis sie bei den Legirungen von 68 und 61% Kupfergehalt fast 0 ist. Von hier ab erhöht sie sich wieder allmählig. Die Härte ist bei den Legirungen von 72% Kupfergehalt am höchsten. Sie

nimmt von da mit dem Steigen des Kupfergehalts, wie mit dem des Zinngehalts ab. Die Schmelzbarkeit vermindert sich mit dem Kupfergehalt. Legirungen bis etwa 85 Kupfer zeigen sich nervig, zähe, etwas hämmerbar, von schöner Politur und sehr brauchbar zu Gegenständen des Maschinenbaues. Bei einem Gehalt von 15% wird die Legirung härter, trockner, spröde ist minder gut zu feilen bis zu dem Gehalte von 25% Zinn. Eine Legirung von 65 Kupfer und 35 Zinn zeigt sich sehr spröde und wird von der Feile kaum angegriffen.

Die Bronze der Alten bestand, wie erwähnt, auch nur aus Kupfer und Zinn und enthielt von beiden Metallen sehr wechselnde Mengen, indem der Kupfergehalt zwischen 75 — 90 und einigen Procenten gefunden worden ist, wie dies durch verschiedene Analysen von Münzen und anderen Geräthschaften des Alterthums dargethan worden ist. So zeigte sich z. B. eine celtische Waffe aus 92,00 Kupfer, 6,70 Zinn, ein ägyptischer Dolch aus 85 Kupfer und 14 Zinn bestehend. In Münzen fand man auch wohl eine Spur Blei neben den übrigen Bestandtheilen. Eine attische Münze ergab 88,5 Kupfer, 10,0 Zinn, 1,5 Blei; eine atheniensische Münze 83,6 Kupfer, 10,9 Zinn, 5,5 Blei. In manchen Münzen des Alterthums ist auch eine Spur Eisen gefunden worden.

Zur Verfertigung bronzener Münzen und Medaillen sind Legirungen von 5 — 12% Zinn zu empfehlen; ein Zusatz von 2 — 3% Zink, so wie auch von etwas Blei, ist nicht schädlich.

Neusilber (Argentan Packfong, Maillechort). Diese aus Kupfer, Nickel und Zink bestehende Legirung war den Chinesen unter dem Namen Packfong schon lange bekannt und dieses Metallgemisch wurde im Jahre 1776 als aus 40,625 Kupfer, 15,625 Nickel, 43,750 Zink bestehend gefunden. Andere fanden auch eine Spur Eisen darin. Eine dem Packfong oder Weißkupfer ähnliche Legirung wurde seit über 100 Jahren zu Suhl aus Nickelkupfer und Zink bereitet, die man zu Gewehrgarnituren und Sporen gebrauchte, und vor ungefähr 30 Jahren die Legirung aus Kupfer, Nickel, Zink unter dem Namen „Argentan oder Neusilber" von Schneeberg aus in den Handel gebracht, die aus 55,55 Kupfer, 5,55 Nickel, 38,90 Zink bestand. Das zuerst zu Suhl gelieferte Fabrikat zeigte sich aus 40,4 Kupfer, 31,6 Nickel, 25,4 Zink, 2,6 Zinn bestehend. In England sind folgende Sorten üblich: ordinaires Argentan aus 8 Kupfer, 3½ Zink, 2 Nickel, von ziemlich gelber Farbe; weißes Argentan aus 8 Kupfer, 3½ Zink, 3 Nickel, welches an Farbe dem 12löthigen Silber gleicht; Electrum, 8 Kupfer, 3½ Zink, 4 Nickel, welches die bläuliche Farbe des hochpolirten Silbers besitzt; eine andere Legirung, welche schwer schmelzbar und schwierig zu bearbeiten ist, aus 8 Kupfer, 3½ Zink, 6 Nickel; Tutenag

aus 8 Kupfer, $6^1/_2$ Zink, 3 Nickel; eine andere Legirung; Argentanloth, aus 5 Thl. ordinärem Argentan und 4 Thl. Zink bestehend. In Berlin werden 3 Sorten Neusilber dargestellt: 1) Prima, 2) Secunda, 3) Tertia. Nro. I enthält 52 Kupfer, 22 Nickel, 26 Zink;*) Nro. II 59 Kupfer, 11 Nickel, 30 Zink; Nro. III. 63 Kupfer, 6 Nickel, 31 Zink. Das Neusilber, wie es jetzt in den Handel kommt, ist von silberweißer Farbe, von dichtkörnigem oder fein-zackigem Bruch, 8,4 — 8,7 spec. Gew., ebenso dehnbar als gewöhnliches Messing; in hohem Grade politurfähig.

Die Darstellung des Neusilbers geschieht ähnlich wie die des Messings, in Tiegeln. Gewöhnlich werden die Metalle so geschichtet, daß die oberste und unterste aus Kupfer besteht, indem man schließlich Kohlenpulver oder gepulvertes Glas auf die Oberfläche streut. Sind die Metalle in Fluß gekommen, so wird mit einem Stabe umgerührt, wobei natürlich auf den Zinkverlust Rücksicht zu nehmen ist, weshalb mehr Zink hinzugesetzt werden muß, etwa 3 — $4^0/_0$ mehr als in der Legirung enthalten sein soll. Meistens wird zuerst das Zink mit seiner halben Gewichtsmenge Kupfer zusammengeschmolzen und in dünnen leicht zerbrechlichen Platten eingebracht. Das übrige Kupfer schmelzt man im gekörnten Zustande mit Nickelschwamm gemengt, oder auch als Würfelnickel unter einer Decke von Steinkohlenpulver mit etwas Salz oder Glaspulver ein. Sobald das Gemenge geschmolzen ist, rührt man mit einem eisernen Stabe um und setzt dann eine Legirung von Zink und Kupfer oder Messing zu. In England schmelzt man $7^1/_2$ Kupfer mit sämmtlichem Nickel unter einer Decke von Steinkohlenpulver, nebst etwas Talg und setzt dann eine Legirung von $^1/_2$ Pfd. Kupfer und 1 Pfd. Zink hinzu, zuletzt von 2 Pfd. Zink. Dadurch wird die Schmelzwärme auf einem niedrigen Temperaturgrade erhalten.

Ein gutes Neusilber gleicht an Farbe dem 12löthigen Silber, welchem eine Legirung 53,4 Kupfer, 29,1 Zink und 17,5 Nickel am nächsten kommt. Es muß eine schöne Politur haben, die an der Luft unverändert bleibt. In diesem Zustande ist es auf dem Probirsteine von 12löthigem Silber durch die Farbe kaum zu unterscheiden; läßt man aber Salpetersäure darauf einwirken, so wird ein grüner Fleck erzeugt werden und bringt man zur grünen Lösung von Neusilber einige Tropfen Salzsäure, so erfolgt keine Trübung, während eine Silberauflösung, ebenso behandelt, sich trübt. Ist aber die Legirung versilbert, so kann natürlich die Probe keine Anwendung finden.

---

*) Anmerkung. Eine silberähnliche Legirung wird (nach Toucas in Paris) erhalten, wenn man 4 Thl. Nickel, 5 Thl. Kupfer, 1 Thl. Zinn, 1 Thl. Blei, 1 Thl. Zink, 1 Thl. Eisen, 1 Thl. Antimon zusammenschmelzt. Diese Legirung soll sich zu Blech auswalzen lassen.

Was die Anwendung des Neusilbers anbetrifft, so ist diese bekanntlich für Tisch- und Hausgeräthe sehr ausgedehnt, da diese von sauren Flüssigkeiten weit weniger angegriffen wird, als kupferne und messingene, weshalb das Neusilber ohne Gefahr zu Geschirren, in denen Speisen aufbewahrt werden sollen, benutzt werden kann. Versuche haben gelehrt, daß ein Löffel von Neusilber, welcher 50 Kupfer, 31,25 Zink und 18,75 Nickel enthielt, mit Essig behandelt kaum 1 Gran mehr am Gewicht verlor, als ein 12löthiger silberner Löffel, welcher derselben Behandlung unterworfen war. — Ein etwa geringer Gehalt an Arsen, z. B. 0,10% ist ohne schädlichen Einfluß. Vor den mit Silber plattirten Waaren hat das Neusilber den Vorzug, daß es bei längerer Benutzung weiß bleibt, während jene ersteren roth werden.

Das im Handel vorkommende Chinasilber, aus dem man jetzt Milchkannen, Theekännchen, Gabeln, Löffel u. s. w. anfertigt, ist galvanisch versilbertes Argentan, welches ungefähr 2% des Gewichts an Silber enthält, und sich durch vollkommene Aehnlichkeit mit silbernen Gefäßen bei bedeutend billigerem Preise empfiehlt. — Dem Chinasilber ähnlich sind die unter dem Namen Perusilber und Alpaka in neuerer Zeit aufgetauchten Legirungen.

Mit dem Mangan bildet das Kupfer eine röthlich-weiße, dehnbare Legirung. Eisen kann eine kleine Menge Kupfer aufnehmen, ebenso Kupfer etwas Eisen. Auch mit dem Aluminium legirt sich das Kupfer, wie bereits beim Aluminium erwähnt worden ist.

Galvanoplastische Abformungen, Vermessingen, Verbronzen, Verkupfern ꝛc.

Es ist bereits früher erwähnt worden, daß der elektrische Strom gewisse zusammengesetzte Körper in ihre Bestandtheile zerlegt, wobei sich die Bestandtheile an den Stellen abscheiden, an welchen der Strom in den zu zersetzenden Körper eintritt. Der eine befindet sich an der Eintritts-, der andere an der Austrittsstelle. — Diese Eigenschaft hat für die Wissenschaft nicht allein, sondern auch für Künste und Gewerbe bis jetzt schon außerordentlichen Nutzen geschafft. Die Zerlegung einer zusammengesetzten Verbindung durch den elektrischen Strom, wie er z. B. durch eine Zinkkohlen-Batterie erzeugt wird, nennt man Electrolyse, und denjenigen Körper, welcher dadurch zerlegt wird, nennt man Electrolyt, die Poldrähte oder Ein- und Austrittsstellen nennt man Electroden, und zwar den positiven Pol- oder die Eintrittsstelle, Anode und den negativen Pol- oder die Austrittsstelle, Kathode. Diese letzteren Ausdrücke mögen zum Verständniß des Späteren dienen, wiewohl eine weitläuftigere Auseinandersetzung und Kenntniß der verschiedenen gal-

vanischen Batterien aus der Physik vorausgesetzt werden muß.*) Hier kann nur darauf hingedeutet werden, was für galvanische Ketten für den technischen Gebrauch namentlich in Anwendung kommen, um Kupfer und andere Metalle aus ihren Lösungen in metallischem Zustande auf andere Gegenstände niederzuschlagen.

Eine Kupfervitriollösung wird durch den galvanischen Strom in der Weise zerlegt, daß Kupfer an dem negativen Pole, der Kathode, und der Sauerstoff am positiven Pole, der Anode austritt. Von dieser Ausscheidung des Kupfers hat man die sehr interessante Anwendung gemacht, welche unter dem Namen „Galvanoplastik" bekannt ist. Sowie man die Ausscheidung der edlen Metalle zu Ueberzügen metallischer Gegenstände benutzt, wie später besprochen werden wird, wendet man auch eine längere Zeit fortgesetzten elektrischen Strom zur Ausscheidung des metallischen Kupfers, zu galvanoplastischen Abdrücken und Ueberzügen an**).

---

*) Anmerkung. Siehe auch des Verfassers Schrift: „Einführung in das Studium der Chemie, mit Rücksicht auf Physik und Stöchiometrie von Dr. Th. Gerding. 19 B. 8. Leipzig, 1852. — In diesem Werkchen findet der Leser eine übersichtliche Besprechung der Elektricität, des Galvanismus, der Galvanoplastik, resp. der galvanischen Batterien.

**) Anmerkung. Da das auf gewöhnlichem Wege dargestellte Cementkupfer selten rein ist, sondern meistens Eisen enthält, so soll man, nach Keßler, auch mit Hülfe des galvanischen Stroms das Cementkupfer gewinnen, um es ganz rein zu erhalten. Man benutzt zu dem Ende einen im Innern mit Asphalt überzogenen Holzkasten, in welchem dichte hölzerne Querwände (Scheidewände) angebracht sind, mit denen andere poröse, hölzerne Querwände (von Hirnholz) abwechseln. In jede der durch die Scheidewände gebildeten Abtheilungen stellt man einen Kasten oder Korb, dessen Seiten Oeffnungen haben, während der Boden dicht ist. In die Körbe der Abtheilungen von gerader Zahl bringt man als positives Element Gußeisen. Die Elemente werden dann auf gewöhnliche Weise mit einander verbunden, damit eine Kette sich bildet. Die Kupfervitriollösung, aus welcher das Kupfer niedergeschlagen werden soll, wird schwach angesäuert und in die Abtheilung der Kästen, welche Kupfer enthalten, gebracht, aus welcher sie allmählig durch alle übrigen Abtheilungen gerader Zahl fließt.

Zu diesem Zweck steht jede dieser Abtheilungen am Boden durch einen Kanal, welcher zwischen dem Korb und der Seitenwand des Kastens angebracht ist, mit der folgenden in Verbindung. Ist nun die Flüssigkeit aus der letzten Abtheilung ausgetreten, so fließt sie in entsprechender Art wieder rückwärts durch alle Abtheilungen, welche das Eisen enthalten, und verläßt den Kasten als Eisenvitriollösung, zuletzt bei der ersten dieser Abtheilungen.

Durch einen Hahn kann die Menge der Kupfervitriollösung, welche in einer gewissen Zeit in den Kasten eintritt, so regulirt werden, daß dieselbe, bevor sie in die Abtheilungen ungerader Zahl tritt, alles Kupfer verloren hat, was man durch Probiren der Flüssigkeit mit einem blanken Eisen oder mit Schwefelwasserstoff leicht finden kann. — Die Benutzung des Apparats ist sehr einfach und man hat nur von Zeit zu Zeit die Körbe oder durchlöcherten Kästen, welche das niedergeschlagene Kupfer und andererseits die Ueberreste des Eisens enthalten, herauszunehmen und von ihrem Inhalt zu befreien.

Die einfachste Form der Apparate, welche zu solchen galvanoplastischen Arbeiten benutzt werden können, haben wir in der Becquerel'schen und Daniell'schen Zelle, welche sich zur Darstellung von kleinen Gegenständen sehr gut eignen, und namentlich ist es die letztere, welche vielfach angewendet wird. Fabrikanten, welche kleinere Gegenstände auf galvanischem Wege mit Kupfer oder anderen Metallen überziehen wollen, bedienen sich dieser oder der Bunsen'schen Zinkkohlenbatterie oder auch der von Smee. Endlich sind noch die von Wollaston und Grove zu erwähnen, welche letztere ganz vorzügliche Dienste leistet, aber theuer herzustellen ist.

Obgleich es nun nicht in der Absicht des Verfassers liegen kann, hier im Anschluß an das Kupfer, den Artikel „Galvanoplastik" in seiner ausgedehntesten Weise zu besprechen und am wenigsten alle genannten Batterien, da sie in jeder mechanischen Werkstatt zu erhalten sind*), durch Zeichnungen aufzuführen, so mag doch hier das Verfahren für praktische Zwecke neben der mehr oder minder großen Zweckmäßigkeit der verschiedenen Batterien Platz finden. Die einfachste Vorrichtung, um galvanoplastische Abdrücke zu erhalten, ist, wie erwähnt, die abgeänderte Bequerel'sche Zelle, wie sie in Figur 22 abgebildet ist. In dem Gefäß A befindet sich ein Glascylinder B, welcher unten mit einer Thierblase t zugebunden ist, der von dem Drahtring r getragen wird. Dieser Glascylinder, in welchem auf der Thierblase über einem Kreuz von Holzstäbchen ein Zinkblock Z ruht, wird mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, während das größere Gefäß A mit Kupfervitriollösung (oder wenn man ein anderes Metall niederschlagen will, mit der betreffenden Metalllösung) gefüllt wird, in welcher sich die zum Abdruck bestimmte Form f befindet, die gewöhnlich aus einer leicht flüssigen Metalllegirung oder aus Stearin und Wachs (Matrize) besteht. Aus beiden Gefäßen A und B führen 2 Kupferdrähte K und K' in das Quecksilbernäpfchen h.

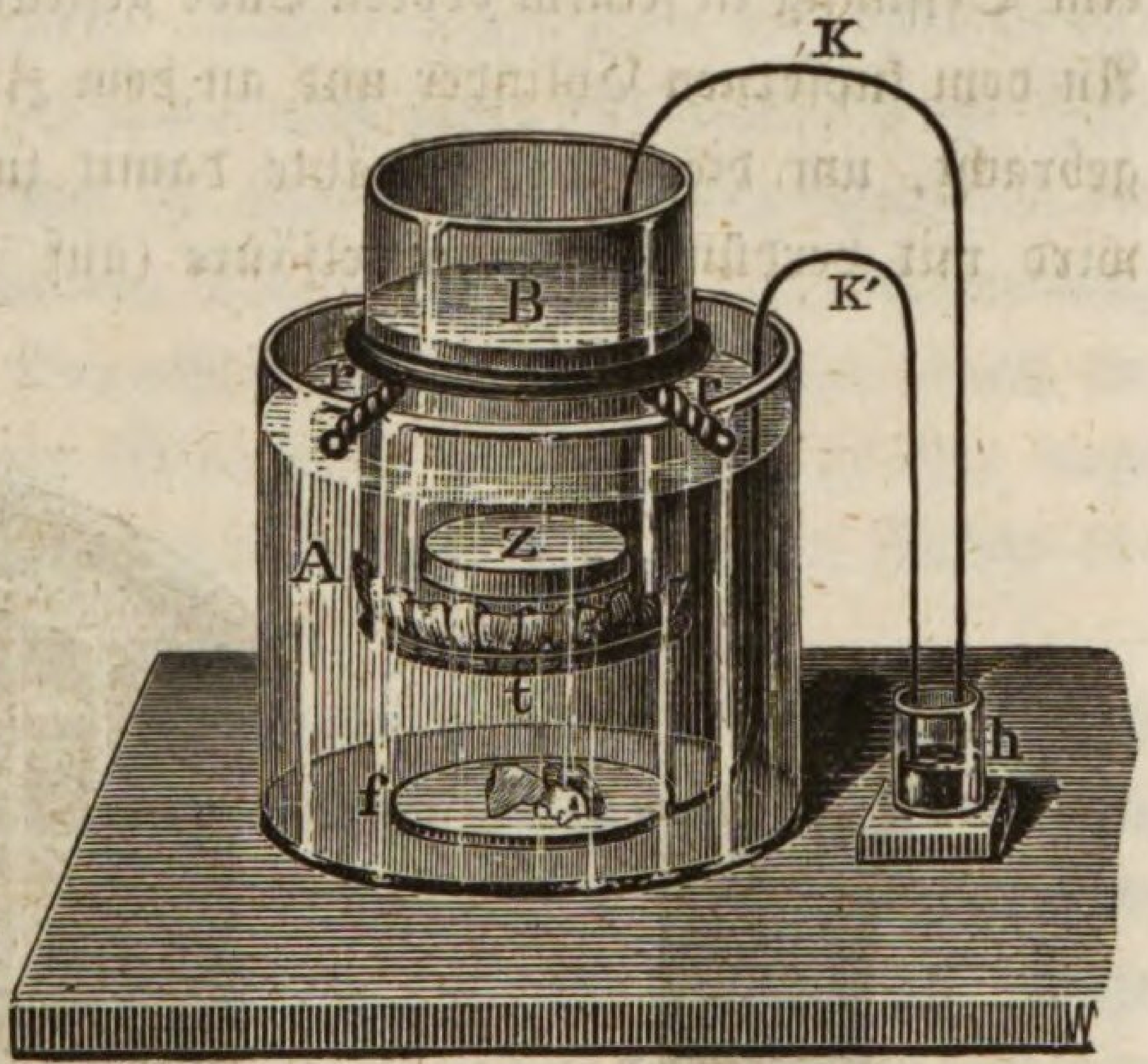


Fig. 22.

*) Anmerkung. z. B. in der des Herrn Apel in Göttingen, Hugershoff in Leipzig, so wie in andern zu Wien, Cöln, Berlin 2c.; z. B. in der Apparatenhandlung von Leibold und Kothe zu Cöln, Gresler zu Berlin, Batka zu Prag.

Aus der Kupfervitriollösung wird das Kupfer metallisch niedergeschlagen, während die Schwefelsäure durch die Thierblase dringt und vom Zink eine dem niedergeschlagenen Kupfer gleichwerthige Menge auflöst. Es wird nun der Kupfervitriollösung fortwährend Kupfer entzogen, weshalb der Apparat täglich mit Kupfervitriollösung nachgefüllt werden muß aber auch mit Wasser, da sich durch die fortwährende Wasserzersetzung und das dadurch entstehende Zinkoxyd stets Zinkvitriol bildet. Jedoch findet der Austausch dieser Metalle nur dann Statt, wenn dem elektrischen Strome durch die metallische Berührung eine metallische Bahn verliehen ist.

Die eigentliche Becquerel'sche Zelle ist noch einfacher, als der eben besprochene Apparat, indem nicht Drähte in ein Quecksilbernäpfchen außerhalb des Apparats führen, sondern der Zinkblock in B und die Matrize A durch einen Kupferbügel mit einander in Verbindung gesetzt wird. Daniell's Kette, welche ebenfalls eine Abänderung der Becquerel'schen ist, besteht in ihren einzelnen Theilen aus einem äußeren Cylinder von Kupfer o r p (s. Fig. 23 A.), in welchem t o t von porösem Thon oder unglasirtem Porzellan steht. In diesem befindet sich ein cylindrischer Block von amalgamirtem Zink oder ein Zinkstreifen, der durch einen hölzernen Stab, welcher durch eine Oeffnung in seinem oberen Ende gesteckt ist, in dem Cylinder t o t hängt. An dem kupfernen Cylinder und an dem Zinkstabe sind Klemmschrauben angebracht, um die Leitungsdrähte damit zu verbinden. Der Thoncylinder wird mit verdünnter Schwefelsäure (auf 1 Thl. Vitriolöl 7 Thl. Wasser),



Fig. 23 A.

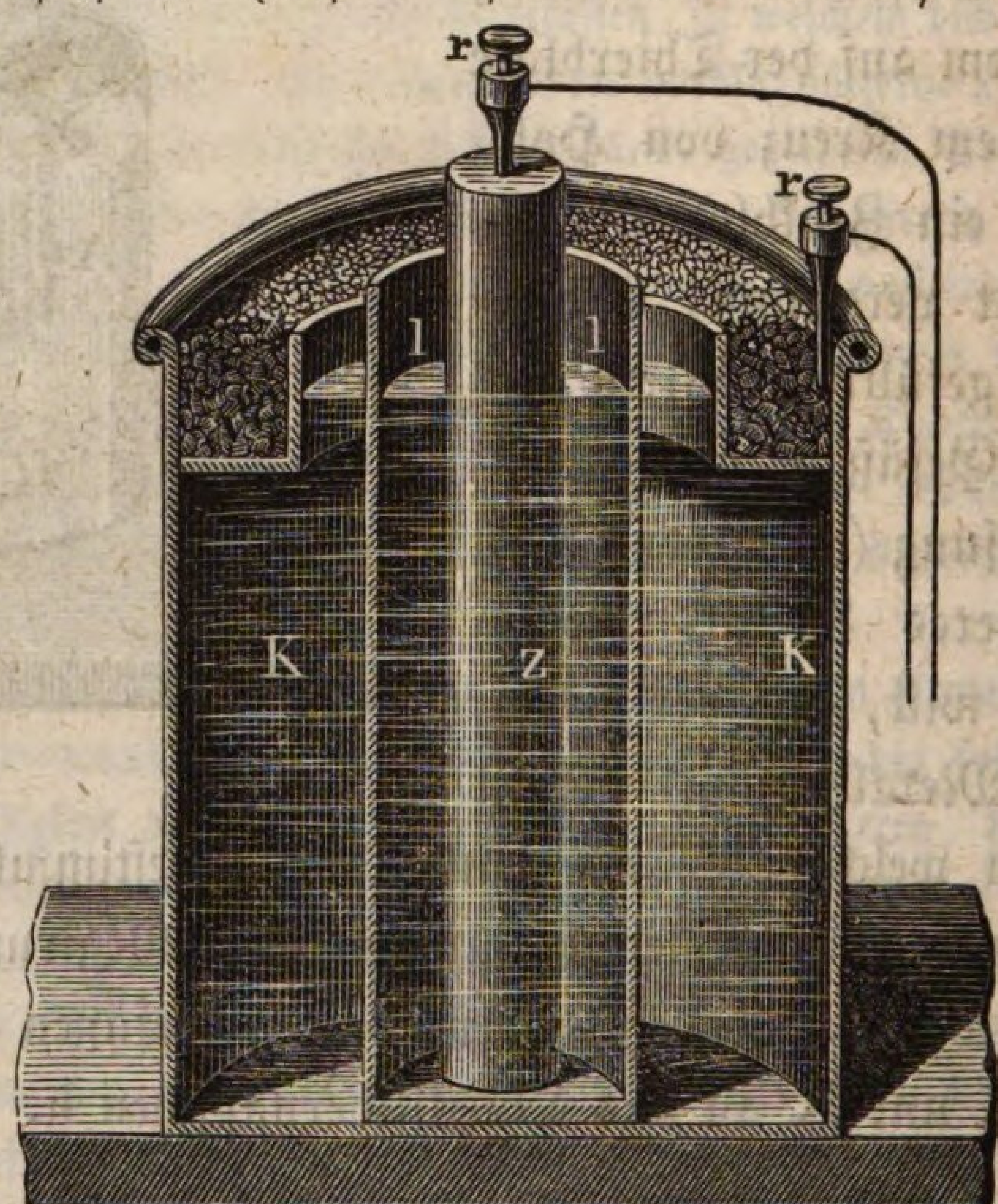


Fig. 23 B.

der Kupfercylinder hingegen muß mit einer starken Kupfervitriollösung gefüllt sein, welche mit Schwefelsäure angesäuert ist. Um diese Lösung aber ge=

sättigt zu erhalten, ist in dem oberen Theile des Cylinders eine siebförmige Vorrichtung c angebracht, welche Krystalle von Kupfervitriol enthält, wie sich dieses deutlicher aus dem Durchschnitt eines Daniell'schen Elements (Fig. 23 B) ergiebt. In demselben bezeichnet K K ein äußeres Kupfergefäß, l l einen porösen Thoncylinder, Z einen amalgamirten Zinkstab, r r Klemmschrauben zur Verbindung der Leitungsdrähte, v den siebförmigen Raum für Kupfervitriol. Auch pflegt man, anstatt Kupfergefäße, viereckige Stücken Kupferblech anzuwenden, welche cylindrisch gebogen sind. Diese stellt man in eine Lösung von Kupfervitriol, welche in einem gläsernen Gefäße befindlich ist, und verbindet dann die Kupferplatte mit dem Zinkpol durch einen Kupferstreifen. Die beiden Flüssigkeiten sind also durch die Thonmasse getrennt. Die Säure in dem Thongefäß wirkt auf den Zinkstab, und es entsteht ein elektrischer Strom, welcher durch die Poren des Gefäßes geht und im äußeren Cylinder das schwefelsaure Kupferoxyd in der Weise zersetzt, daß der ausgeschiedene Wasserstoff sich mit dem Sauerstoff des Kupferoxyds vereinigt, oder unter Freiwerden der Schwefelsäure sich metallisches Kupfer an der Oberfläche des kupfernen Cylinders abscheidet. — Verbindet man nun mehrere solcher Cylinder mit einander, so kann man eine sehr stark wirkende elektrische Batterie herstellen. Das Durchdringen der entbundenen Schwefelsäure durch die Poren der Thonmasse giebt Veranlassung zur Auflösung des gebildeten Zinkoxyds und ist eines Theils ein Bedingniß für die beständige Wirkung der Kette, anderen Theils trägt aber auch namentlich, das, durch den freigewordenen Sauerstoff des Kupferoxyds und (durch die Wirkung des Stroms) entbundenen Wasserstoff, freigewordene Wasser dazu bei, indem dasselbe wieder einen Theil des in dem siebförmigen Raume befindlichen Kupfervitriols auflöst.

Eine andere ebenfalls sehr wirksame Batterie ist die Zink-Kohlenbatterie von Bunsen. Zur Herstellung derselben wird ein hohler Cylinder aus Kohle und Sand geformt (s. Fig. 24 A) in ein Glasgefäß a a hineingestellt und in dasselbe fest hineingepaßt. In die Höhlung des Kohlencylinders bringt man einen hohlen, unten verschlossenen Thoncylinder, und zwar von der Größe, daß nur ein kleiner Zwischenraum zwischen beiden Cylindern bleibt. Die Thonzelle wird mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt und in dieselbe ein hohler Zinkcylinder oder Zinkstab hineingestellt, während das Glasgefäß a a mit concentrirter Salpetersäure bis an den Hals desselben gefüllt wird. Auf dem oberen Ende des Kohlencylinders befindet sich ein Ring von Zink mit einem Zinkbügel z, der den Kohlencylinder mit dem hohlen Zinkcylinder y verbindet, welcher in die, mit verdünnter Schwefelsäure gefüllte Thonzelle des folgenden Glases hineinhängt. Von einem solchen Apparat, wie er hier beschrieben ist, verbindet man in der Regel 4 oder 6 mit einander oder auch

8 oder 12, je nachdem stärkere oder schwächere Leistungen von der Batterie verlangt werden.

In Fig. 24 B sehen wir vier Elemente mit einander verbunden. Die Form der Apparate ist jedoch sehr verschieden. — Zur Darstellung der Kohlencylinder lassen sich die in den Leuchtgasfabriken abfallenden Gaskohks oder ein Gemisch gut backender Seinkohlen verwenden.*)

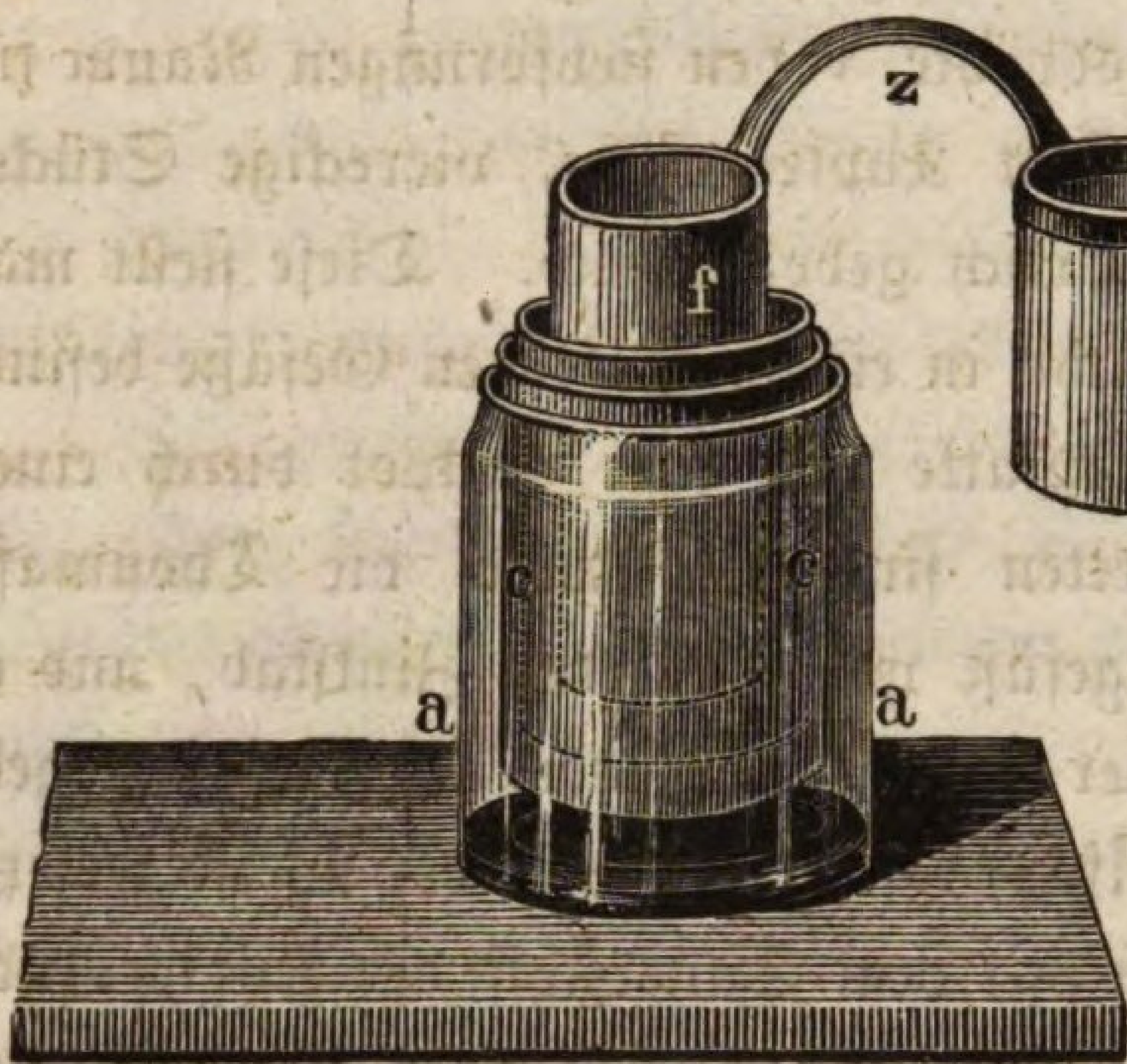


Fig. 24 A.

Eine andere galvanische Kette von ganz vortrefflicher Wirksamkeit ist die Grove'sche Batterie, deren erregende Elemente aus Zink und Platina bestehen. In einem äußeren viereckigen Kasten von Porzellan befindet sich eine gebogene

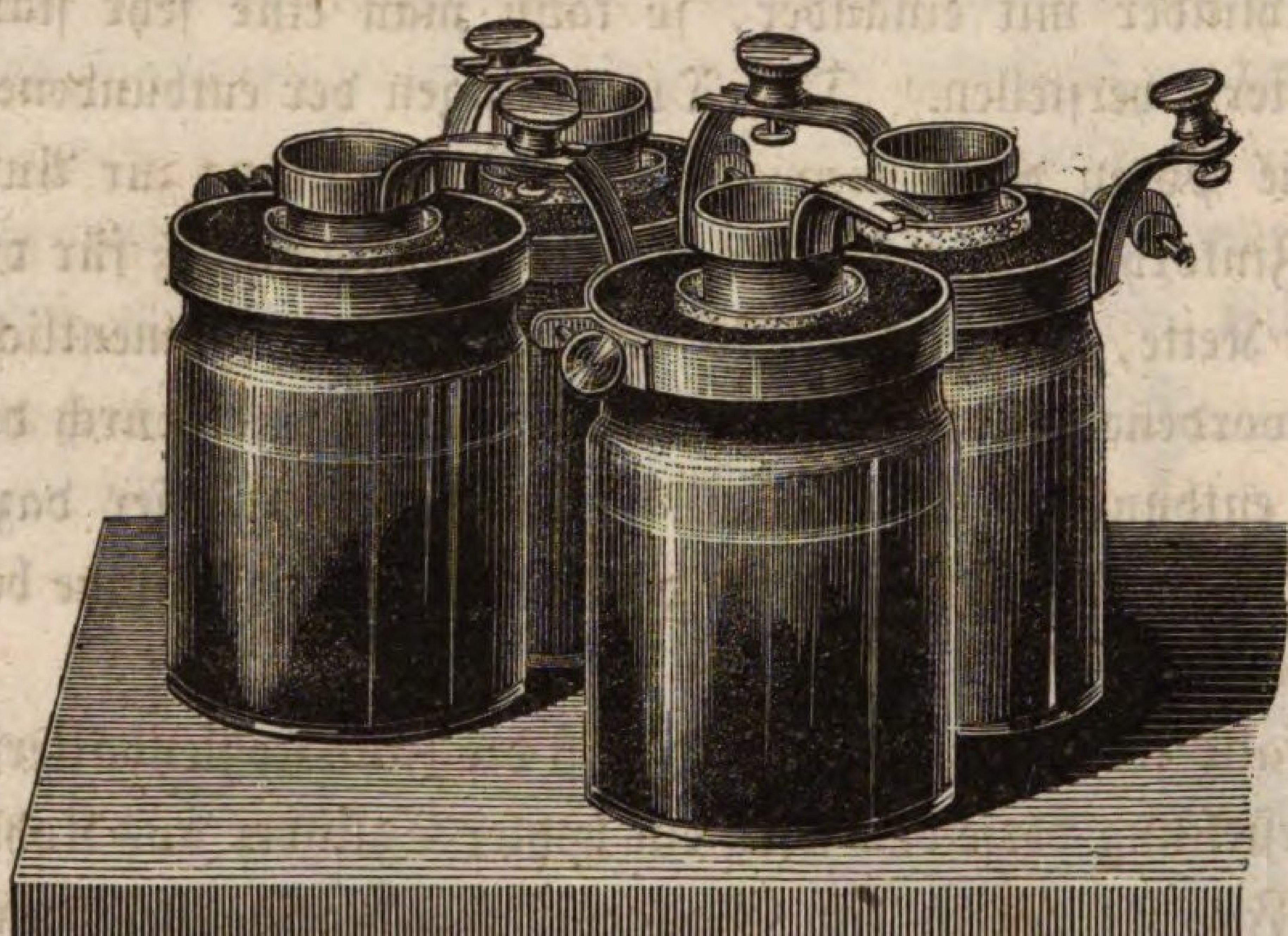

Fig. 24 B.


Fig. 24 C.

Zinkplatte z, welche eine Zelle aus porösem Thon b umgiebt, in der ein Platinblech enthalten ist, welches das Kupfer der Daniell'schen und die Kohle der Bunsen'schen vertritt. Die Zelle mit amalgamirtem Zink wird mit Schwefelsäure gefüllt, welche mit 10 Thl. Wasser verdünnt ist; in die innere Zelle kommt concentrirte Schwefelsäure. — Daß auf diese Weise ein elektrischer Strom erzeugt wird, ist leicht einleuchtend, da die beiden Endpunkte

*) Anmerkung. Statt des Zinkcylinders oder Zinkstabes benutzt man jetzt auch vielfach kreuzförmige Stäbe von Gußeisen, mit deren Hülfe man eine sehr kräftige Wirkung des elektrischen Stromes erzeugen soll.

der elektrischen Spannungsreihe der Metalle, als Elektricitäterreger angewandt sind. Um so mehr aber wird er deshalb besonders stark sein, da das erzeugte Wasserstoffgas sich nicht an die Platinplatte anhängen kann, sondern von der Salpetersäure aufgenommen wird. — Diese Batterie liefert die stärksten Ströme und ist daher namentlich zur chemischen Zersetzung vieler Verbindungen geeignet, die sonst nicht in ihre Bestandtheile zerlegt werden können. Leider erfordert sie einen größeren Kostenaufwand, als die anderen Batterien.

Wollaston's Batterie ist sehr einfach eingerichtet, indem Kupfer- und Zinkplattenpaare an einer Leiste befestigt werden und jedes Plattenpaar in ein Gefäß mit verdünnter Schwefelsäure eintaucht. Diese Batterie wird jedoch für technische Zwecke weniger benutzt, wiewohl eine ähnliche hie und da in Anwendung kommt.

Eine Batterie von Smee ist ähnlich construirt, aber das Kupfer ist durch Silber vertreten und mit einer Lage von fein zertheiltem Platin überzogen. Die Silberplatte wird mit Zink umgeben, so daß jede Seite des Silbers einer Zinkplatte zugekehrt ist. Die sämmtlichen Plattenpaare werden in einen Rahmen zusammengefaßt und es wird die Vorrichtung so getroffen, daß die sämmtlichen Paare nach Belieben in einen Trog mit verdünnter Salpetersäure eingetaucht werden können. Diese Batterie leistet zum Copiren von Münzen und Medaillen, neben der Daniell'schen, vortreffliche Dienste und beide werden auch vielfach dazu benutzt. Außerdem wird die letztere, so wie die Bunsen'sche meistens zu anderen technischen Zwecken, um Metalle auf galvanischem Wege niederzuschlagen, angewandt.*)

Der Nachtheil, daß das Wasserstoffgas einer gewöhnlichen Wollaston'schen Batterie sich an die Kupferplatte anlegt und diese umhüllt, wodurch die Erregung und Leitung des Stromes bedeutend geschwächt wird, wird bei der von Daniell und Grove durch chemische Wirkungen verhindert, indem bei der ersteren, der Wasserstoff vom Sauerstoff des Kupferoxyds, im Kupfervitriol, bei der letzteren von der Salpetersäure aufgenommen wird. Bei der Batterie von Smee wird das Anhaften des Wasserstoffs auf mechanischem Wege durch die dem Silber ertheilte Oberfläche verhindert.

Mögen diese hier gegebenen kurzen Andeutungen über die verschiedenen Einrichtungen der Batterien genügen, um dem weniger in die Physik Eingeweihten einen Blick in die Einrichtung derselben zu verschaffen, übrigens aber ist, wie erwähnt, die Einrichtung derselben aus der Anschauung der Apparate selbst, wie sie die mechanische Werkstatt liefert, leicht ersichtlich und

---

*) Anmerkung. Das Amalgamiren des Zinks, wie es jetzt allgemein geschieht, hat den Zweck, um das Zink mehr zu schützen.

es kommt hier hauptsächlich darauf an, die praktische Anwendung des galvanischen Stroms kennen zu lernen und zunächst die Abformung von Münzen und Medaillen zu besprechen, so wie dann praktische Vorschriften für das Verkupfern und Vermessingen auf galvanischem Wege zu geben, während von der galvanischen Versilberung und Vergoldung natürlich erst beim Gold und Silber die Rede sein kann.

Früher konnte man nur die Ablagerung auf Metall selbst bewirken, und man hatte nur zwei Wege die Matrize, d. h. die Form, auf welcher die Ablagerung des Metalls erfolgen soll, zu erhalten. Man stellte sie entweder dar, indem man den zu copirenden Gegenstand — die Patrize — mit einer dünnen Schicht Kupfer überzog, und die Matrize selbst, also auf galvanischem Wege gewann, oder indem man Abklatsche (Clichés) in weichem oder geschmolzenem Metall zu erhalten suchte und diese als Matrize gebrauchte. Später ist es aber gelungen auch auf nichtmetallische Flächen Metall niederzuschlagen. Die Matrizen werden jetzt aus fast jedem leicht schmelzbaren oder plastischen Material dargestellt, wozu man namentlich Guttapercha, Wachs, Stearin, Gyps oder Mischungen von Wachs und Stearin, Harz oder ähnliche Substanzen benutzt; auch ein Zusatz von Gyps ist sehr nützlich und vortheilhaft; meistens wird dem Wachs und Stearin Bleiweiß oder Kreide beigemengt, etwa zu 2 Loth auf 1 Pfd. der ersteren Masse, indem man den Zusatz in die geschmolzene Wachs- oder Fettmasse hineinrührt. Man schmelzt dann die Masse so lange, bis sie anfängt zu erstarren, und umgiebt, wie bereits bei den Gypsformen angegeben wurde, den zu copirenden Gegenstand wie z. B. eine Münze, Medaille mit einem Rande von Papier und gießt die geschmolzene Fettmasse auf dieselbe, welche sich nach dem Erkalten leicht abheben lassen wird. Bei großen Gegenständen setzt man dem geschmolzenen Wachs oder Stearin eine größere Menge Talg hinzu. Zur Darstellung von Gypsformen verfährt man, wie beim Gyps angeführt wurde, indem man die Patrize auch mit einem Rande umgiebt und dann den Gyps in der dort angegebenen Weise aufträgt. War die Patrize mit Oel bestrichen, so wird man nach dem besprochenen Verfahren ein scharfes Bild erhalten. (Siehe über Gypsformen unter: „Gyps“). Die Gypsmatrize wird dann langsam am Ofen getrocknet und mit ihrer Rückseite in geschmolzenes Wachs oder Stearin getaucht, welches sämmtliche Poren durchdringt. Das an die Oberfläche kommende Fett wird mittelst Filtrirpapier weggenommen und nach dem Erkalten wird, wie früher erwähnt, die Oberfläche mit Graphit bestrichen.

Als Formenmasse ist ferner Stearinsäure empfohlen worden, welche mit einem gleichen Gewicht Schellack versetzt wird, indem man dem Gemenge eine solche Hitze giebt, daß es sich anzünden läßt. Man läßt sie dann so

lange brennen, bis nach der eingetretenen Trennung beider Ingredienzen sich beide wieder vereinigen. Erstarrt dann eine gewonnene Probe auf einer kalten Metallplatte, so ist die Masse entsprechend. Am besten eignet sich die Guttapercha zur Darstellung von Matrizen, da sie in der Wärme weich wird und dann im höchsten Grade plastisch ist, und den zu copirenden Gegenstand in größter Schärfe wiedergiebt, selbst wenn nur ein gelinder Druck angewandt wird.

Sollen Statuen und Büsten, überhaupt Gegenstände von allen Seiten copirt werden, so bringt man die Patrize in ein Gefäß und umgiebt sie mit einer geschmolzenen Mischung von 4 Pfd. Leim und 1 Pfd. Syrup, nachdem die Patrize sowohl, als das Innere des Gefäßes zuvor mit Oel bestrichen worden ist. Nach dem Erkalten wird die Leimform mit dem Modelle aus dem Gefäße herausgenommen, die erstere aufgeschnitten und der zu copirende Gegenstand aus der Leimform, welche die Matrize liefert, herausgelöst. Von dieser Matrize lassen sich Abgüsse in irgend einem anderen Material erzeugen, wozu sich eine Mischung von 24 Thl. Wachs, 12 Thl. Talg und 4 Thl. Harz eignet. Endlich hat man auch ein Verfahren angewendet, nach welchem die Form in 2 Theilen dargestellt wird, wozu man eine Masse aus 5 Thl. Guttapercha, 2 Thl. Schweinschmalz und $1^1/_2$ Thl. Harz benutzt, wodurch eine Mischung geliefert wird, die so weich ist, daß sie sich schon mit der Hand in die Vertiefungen eindrücken läßt. Die eine Seite des Modells wird zuerst mit Gyps umgossen, die andere Seite mit der bis zu 100^0 erwärmten Guttapercha*). Diese Hälfte wird dann vorsichtig abgenommen und darauf auch, nachdem man den erstarrten Gyps abgelöst hat, die Guttapercha-Hälfte mit Gyps abgeformt und die frühere Gyps-Hälfte ebenfalls mit Guttapercha überzogen, so daß man 2 Hälften hat, welche genau auf einander passen müssen.

Heeren empfiehlt als Formmasse für Hautreliefs mit stark unterschnittenen Theilen ganz besonders ein Gemisch von Kautschuck und Gutta-Percha, welches durch anhaltendes warmes Zusammenwalzen dieser Stoffe dargestellt wird und von den Kautschuckfabriken in Gestalt unregelmäßig ausgewalzter Platten zu beziehen ist (z. B. von Fonrobert und Reimann in Berlin).

Um die nach der einen oder anderen Methode dargestellte Form leitend zu machen, wird auf der ganzen Oberfläche Graphit vertheilt. Jedoch kann dies auch durch Silber oder Goldbronze oder Eisenoxydul erreicht werden.

*) Anmerkung. Um unbrauchbar gewordene Guttapercha zum Abformen für galvanoplastische Zwecke wieder nutzbar zu machen, soll man dieselbe in siedendem Wasser erweichen und dann die Masse mit Leinöl zusammenkneten, wodurch die Guttapercha vollkommen wieder brauchbar wird. (Löwenthal).

Vor allen Dingen darf die Matrize aus keinem Metall bestehen, welches von der zur Darstellung galvanoplastischer Abdrücke dienenden Metalllösung, stets eine gesättigte Lösung von Kupfervitriol, nicht angegriffen wird.

Um nun Abformungen von Holzschnitten und ähnlichen flachen Gegenständen auszuführen, benutzt man einen vierseitigen, etwa 4—8 Zoll tiefen mit Harz oder Asphaltfirniß ausgegossenen oder angestrichenen hölzernen Kasten, in welchen man einen kastenförmigen Einsatz, der ungefähr einen Zoll vom Kasten absteht, nämlich einen hölzernen Rahmen, welcher an seiner unteren Seite mit einer Blase oder mit lohgarem Kalbleder überspannt ist, hineinhängt. In diesen Einsatz hängt man dicht anschließend einen zweiten Einsatz, einen Messingrahmen, unten mit einem nicht sehr dichten, leinenen oder baumwollenen Zeuge überspannt, welches letztere dazu dienen soll, die beim Auflösen des Zinks zurückbleibenden Unreinigkeiten von dem anderen Einsatz des Bodens fern zu halten. Auf den Boden des Kastens, Fig. 25 A, wird die Platte oder Form m gebracht, auf welche sich das Kupfer niederschlagen soll, zu welchem Ende dieser vierseitige Trog oder Kasten mit einer in der Kälte gesättigten Kupfervitriollösung gefüllt ist, die man durch Hineinlegen einiger Stückchen Kupfervitriol gesättigt erhält. Unmittelbar über dem Rahmen oder Einsatz, welcher mit Leder verbunden ist, befindet sich eine Zinkplatte R, die vermittelst eines Bleistreifens p mit der Kupferplatte in Verbindung gesetzt ist. In den inneren Theil des Rahmens bringt man eine concentrirte Lösung von Zinkvitriol.

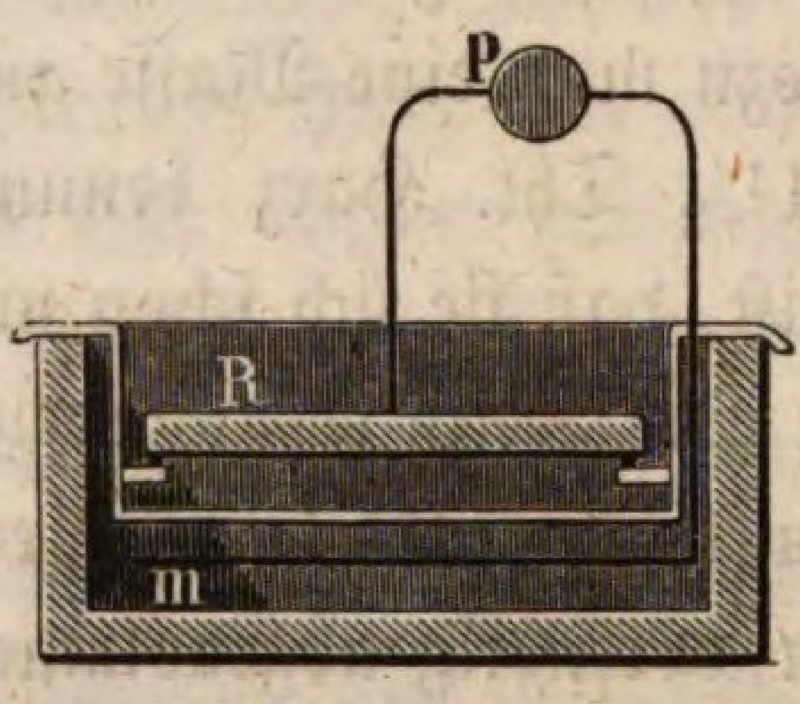


Fig. 25 A.

Auch Münzen und ähnliche kleine Gegenstände lassen sich auf die eben beschriebene Weise mit Kupfer überziehen; jedoch benutzt man, um dieselben galvanoplastisch nachzubilden, gewöhnlich einige Elemente einer schwachen galvanischen Batterie, indem man an der Kathode die Platte befestigt, auf welcher der Niederschlag erfolgen soll, und zwar in vertikaler Stellung und ihr gegenüber in derselben Stellung die Platte, welche das Material zu der neuen Platte liefern soll. In dem Verhältniß, als sich Metall an der Kathode niederschlägt, löst sich Metall von der Anode, so daß die Flüssigkeit immer gleichmäßig concentrirt ist. Um einen zähen geschmeidigen Kupferabsatz zu erhalten, ist vorgeschlagen worden, die Kupfer-

---

*) Anmerkung. Heeren empfiehlt als beste Graphitsorte die der Fabrik Brockedon, 29 Devonshire, Street Qeen Square, in London, welche in hart gepreßten Kuchen von etwa 2 □ Zoll Dicke vorkommt, und als Stempel die Worte enthält: Cumberland lead. Brockedon. Patent H. E. B. pure.

vitriollösung mit einem Zusatz von Zinkvitriol und Glaubersalz zu versehen. Rathsam ist überhaupt, wenn die Kupfervitriollösung ziemlich concentrirt in Anwendung kommt, und der elektrische Strom gerade hinreicht, die Metalllösung, aber nicht auch Wasser zu zersetzen. Entwickelt sich neben dem abgeschiedenen Metall auch noch Wasserstoff an der Kathode, so wird das Metall mehr in Gestalt eines dunklen Pulvers abgeschieden.

Sehr einfach läßt sich z. B. das Copiren von Medaillen und Münzen mit Hülfe eines Elements der Daniell'schen Batterie ausführen, indem man demselben, wie aus Fig. 25 B hervorgeht, eine etwas abgeänderte Einrichtung giebt. Bei dieser Zelle besteht das äußere Gefäß A aus Glas oder Steingut, und ist mit einer fast gesättigten Lösung von Kupfervitriol gefüllt. Das negative Metall wird durch die zu copirende Medaille b gebildet; c ist eine poröse Thonzelle, welche verdünnte Schwefelsäure und den amalgamirten Zinkblock enthält, an welchem der Kupferdraht k befestigt ist, der an seinem anderen Ende mit der Medaille in Verbindung steht. Der Zinkblock hängt in dem porösen Gefäß, vermittelst eines hölzernen Stäbchens, welches durch den oberen Theil des Metalls gesteckt, auf den Rändern der Zelle ruht. — Um die Flüssigkeit gesättigt zu erhalten, legt man Krystalle von Kupfervitriol in den siebförmigen Raum r.

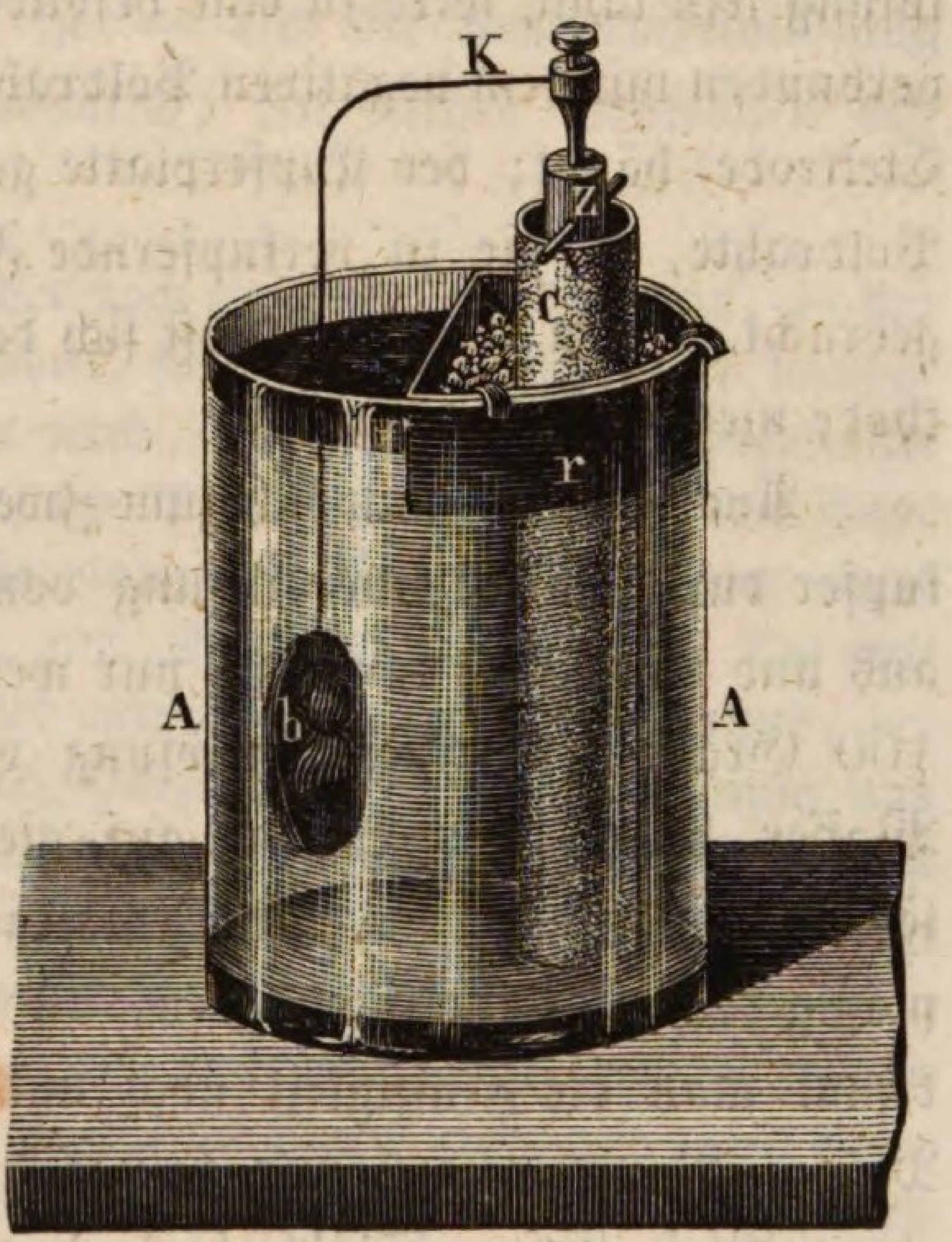


Fig. 25 B.

Ist der zusammengestellte Apparat in Wirksamkeit getreten, so überzieht sich die Medaille zuerst mit einem rothen Häutchen, zuletzt aber mit einer metallischen Platte, welche zwar einen Abdruck der Münze liefert, aber die erhaltenen Theile vertieft erscheinen läßt. Will man daher eine wirkliche Nachbildung erzielen, so muß man die erste Ablagerung, nachdem man sie von der Medaille abgenommen hat, selbst als negatives Metall der Batterie benutzen. Auf diese Weise erhält man erst die richtige Copie des Gegenstandes; es ist daher leichter, sich, wie früher erwähnt, einen Abdruck in einem anderen Materiale zu verschaffen und dieses als negativen Pol anzuwenden.

Als eine der zur galvanischen Verkupferung tauglichsten Zersetzungs-Flüssigkeiten, unter Anwendung der mehrfach erwähnten Batterien oder einiger Elemente derselben ist eine Auflösung von Kupferoxydul in Cyankaliumlösung aufzuführen.

Die erwähnte Zersetzungsflüssigkeit, welche in eine besondere Zersetzungszelle gebracht wird, läßt sich darstellen, indem man eine Kupfervitriollösung mit etwas Kali und Krümelzucker erhitzt, bis sich ein rother Absatz von rothem Kupferoxydul gebildet hat, den man auf einem Filtrum mit destillirtem Wasser auswäscht, und in einer Cyankaliumlösung löst. Oder aber man kann auch z. B. für die Verkupferung von Eisen und Zink sich eine Lösung bereiten, indem man in eine Kupfervitriollösung soviel Cyankalium giebt, daß der entstehende Niederschlag wieder gelöst wird. Die eine oder andere Lösung, welche im einfachsten Falle eine schwach angesäuerte Kupfervitriollösung sein kann, wird in eine besondere Zersetzungszelle gegossen, in welcher verbunden mit dem negativen Poldrahte eine Kupferplatte (die Anode, positive Elektrode) hängt; der Kupferplatte gegenüber, verbunden mit dem positiven Poldrahte, ist die zu verkupfernde Form (Kathode, negative Elektrode) angebracht. Von der Anode löst sich dann soviel Kupfer auf, als von der Kathode niedergeschlagen wird.

Auch bereitet man sich zum Zweck der galvanischen Verkupferung Cyankupfer durch Fällen einer Lösung von Cyankalium, wäscht das Cyankupfer aus und trocknet es langsam, nur wenig. Von diesem Cyankupfer löst man 100 Gramm in einer Auflösung von 500 Gr. Cyankalium in 3 Liter Wasser, bei gelinder Wärme auf, gießt dann noch 2 Liter Wasser hinzu und läßt die Flüssigkeit in einem emaillirten eisernen Gefäße eine Viertelstunde mäßig kochen, dann sich klären, und filtrirt den trüben Rest. Endlich verdünnt man die Flüssigkeit noch mit der Hälfte bis zum Zweifachen ihrer Menge Regenwassers und bringt die gereinigten Gegenstände (von Zink, Zinn, Blei, Eisen, Stahl) sogleich in die Flüssigkeit, indem man sie an dem Zinkpol befestigt, während man mit dem Kupferpol einen Streifen geglühten Kupferblechs in Verbindung setzt.

Eine matte Verkupferung wird erhalten, wenn die Flüssigkeit für Zinn und Zink auf 20—25⁰, für Eisen und Stahl auf 40—50⁰ erhalten wird.

Zur galvanischen Verkupferung von Glas und Porzellan ist es erforderlich, daß die Oberfläche zuvor leitend gemacht wird, welches man dadurch bewerkstelligt, daß man die Gegenstände, soweit die Verkupferung gehen soll, mit einem dicken Brei von Flußspath und Schwefelsäure bestreicht, diesen nach 24 Stunden abwäscht und die rauh gewordene Fläche mit sehr feinem Graphitpulver bepinselt. Hat das Gemisch nach 24 Stunden nicht gehörig eingewirkt, so wird es wiederholt aufgetragen; oder man kann auch die Stellen, worauf kein Kupfer niedergeschlagen werden soll, mit Wachs überziehen und auf die zu verkupfernden Stellen Flußsäure einwirken lassen. Außerdem soll auch die Oberfläche dadurch leitend werden können, daß man sie dünn mit Copallack überzieht und auf den Ueberzug, nachdem er hinreichend

haftend geworden, Bronzepulver aufstreut und überpinselt. Ohne Anwendung der erwähnten Elemente läßt sich irgend ein Glasgefäß auf folgende einfache Weise verkupfern. In einem Gefäße von Steingut, welches mit Kupfervitriol gefüllt ist, stellt man eine poröse Thonzelle oder einen abgesprengten hohlen Glascylinder (letzterer glänzend) unten mit Blase überbunden, mit schwefelsäurehaltigem Wasser und Zinkcylinder. Man läßt nun einen leitenden Draht aus der Thonzelle auf den ebenfalls in der Kupfervitriollösung befindlichen, zu verkupfernden Gegenstand gehen, muß aber die Vorsicht anwenden, daß der Leitungsdraht da, wo er in die Kupfervitriollösung taucht, mit Guttapercha überzogen ist. — Um die Kupfervitriollösung gesättigt zu erhalten, wird, wie gewöhnlich, ein kleines Beutelchen mit Kupfervitriol in dieselbe hineingehängt.

Die Galvanoplastik hat, wie hier ferner noch angeführt werden mag, zu den verschiedensten Zwecken Anwendung gefunden, so z. B. um Holzschnitte nachzuahmen (Glyphographie), wodurch bezweckt wird, eine vom Künstler ausgeführte Zeichnung direct, d. h. ohne Gravirung auf eine Platte zu bringen. Zu dem Ende soll eine vollkommen eben geschliffene Kupferplatte mit Schwefelleberlösung angestrichen werden, wodurch die Oberfläche eine Schwärzung erleidet. Die mit Wasser abgespülte und gereinigte Platte wird mit einem weißen Radirgrund, bestehend aus Burgunderpech, weißem Wachs, Harz, Wallrath, Kolophonium und schwefelsaurem Bleioxyd. In diesen weißen Grund zeichnet der Künstler mittelst dazu bestimmter Nadeln seine Zeichnung, so daß der schwarze Grund bloß gelegt wird und die Zeichnung schwarz auf weiß erscheint. Nachdem die ganze Zeichnung sauber hergestellt worden ist, wird sie in einen galvanischen Apparat gebracht, worin das Kupfer durch einen sehr schwachen Strom auf die Platte niedergeschlagen wird. Sobald der Niederschlag hinreichend stark ist, nimmt man ihn ab, reinigt ihn, füllt die Rückseite mit Schriftmetall und befestigt ihn auf einem Holzblock, so, daß diese Kupferplatte in der gewöhnlichen Buchdruckerpresse und gleich mit dem Letternsatze abgedruckt werden kann.

Um in Tuschmanier gemalte Bilder auf galvanischem Wege zu copiren (Galvanographie) wird auf eine glatte und versilberte Kupferplatte eine tuschfarbige Zeichnung in Oel gemalt. Sobald die Farbe eingetrocknet ist, wird darauf eine Kupferplatte erzeugt, welche dann unmittelbar zum Abdruck in der Kupferdruckpresse dient und dieselbe Tuschzeichnung, wie sie der Künstler auf der Platte hervorbrachte, in beliebiger Anzahl von Abdrücken auf Papier wiedergiebt.

Um Lettern auf galvanischem Wege zu vervielfältigen, wird der Letternsatz mit Spatien in solcher Ausdehnung umgeben, als die Größe der von jeder Letter darzustellenden Matrize es erfordert. Der Satz wird dann an den Rändern mit Wachs umgeben und ein galvanoplastischer Abdruck davon erzeugt. Auf der Rückseite werden die so erhaltenen Matrizen verzinnt und mit Letternmetall bis zur gehörigen Dicke ausgegossen.

Um Holzschnitte auf galvanischem Wege zu vervielfältigen, stellt man gewöhnlich eine Matrize aus Guttapercha dar, indem man die Oberfläche durch Graphit leitend macht. Der Kupferniederschlag erscheint dann in vollkommener Schärfe, so, daß viele tausend Abdrücke mit demselben hergestellt werden können. Ebenso dürfte

sich auch zur Erzeugung von Stereotypplatten die Gutta-Percha als Material zur Matrize eignen. Da die gewöhnlichen Stereotypplatten der Buchdruckerei durch einen Ueberzug von Kupfer bedeutend haltbarer werden sollen, so würde man dieses leicht erreichen können, wenn man die Platten auf die Weise darstellt, daß man die Schrift in Gutta-Percha abdrückte, auf diese eine dünne Schicht Kupfer auftragen ließe und dann, wie oben, mit Schriftmetall ausfüllte.

Eine der schönsten Anwendungen der Galvanoplastik ist jedoch der Naturselbstdruck, wodurch man Abdrücke von Pflanzen und anderen Naturgegenständen von außerordentlicher Schärfe erhält. Erst in neuerer Zeit ist diese Anwendung, welcher seit langer Zeit viele Vorstudien vorausgegangen sind, zur vollkommeneren Ausführung gekommen, indem man die Gegenstände in Gutta-Percha, meistens aber in Blei abgießt. Die präparirten Pflanzen werden zwischen einer polirten Stahl- und einer weichen Bleiplatte durch zwei stählerne Walzen laufen gelassen. Das Bild der Pflanze, welches im Blei vertieft erscheint, wird auf galvanischem Wege copirt und von diesem Niederschlage ein zweites Bild genommen. Noch vor kurzer Zeit wurden die Pflanzen in ihren natürlichen Farben abgedruckt, indem man die Farben mit einem Pinsel in die Vertiefungen eintrug und so ein Bild in beliebig vielen Farben mit einem Abzuge auf Papier bringen konnte; da aber die Feinheit der Zeichnung hierunter litt, indem die feinen Pflanzenblätter und Nerven durch die vielen Farben verdeckt wurden, so hat man später eine leichte Sepiafarbe benutzt.

Ferner mag noch das Copiren der Daguerrotypbilder erwähnt werden, welches ausgeführt wird, indem man einen Kupferdraht an eine Ecke des Bildes löthet, die Rückseite des letzteren mit einem Firniß überzieht, nach dem Trocknen das vorgerichtete Bild in eine Kupfervitriollösung bringt und den Draht mit 2 Elementen einer galvanischen Batterie in Verbindung setzt. Nach etwa 1—2 Tagen wird man den Niederschlag hinreichend stark erhalten und kann dann die beiden Platten, im Fall es nöthig ist, durch Abfeilen des eben gebildeten übergreifenden Randes, von einander trennen. War der Prozeß gut geleitet, so erhält man eine vollkommen scharfe Copie.

Auf galvanischem Wege läßt sich ferner eine Aetzung erzielen, die sich darauf gründet, daß unter gewissen Bedingungen, die an den Poldrähten oder Elektroden ausgeschiedenen Stoffe sich mit denselben chemisch verbinden. Tritt eine Verbindung ein, so wird die Elektrode nach und nach zerstört. Regulirt man diese Zerstörung der Art, daß die Elektrodenplatte (aus 4 Thl. Wachs, 4 Thl. Asphalt und 1 Thl. schwarzem Pech dargestellt) bis auf gewisse, freigelassene Stellen unzerstörbar ist, so hat man alle Bedingungen zum Aetzen. In die mit Aetzgrund bedeckte Kupferplatte wird die beabsichtigte Zeichnung bis auf das blanke Metall einradirt, und darauf als positive Elektrode einer constanten Kette, in Kupfervitriollösung, einer anderen als negative Elektrode dienenden Kupferplatte gegenübergestellt. Während sich die letztere mit Kupfer überzieht, wird an den radirten Stellen, durch den Sauerstoff des zersetzten Wassers, Kupferoxyd gebildet und dieses von der im Kupfervitriol freigewordenen, Schwefelsäure immer wieder aufgenommen und entfernt.

Die sogenannte galvanische Metallfärbung gründet sich darauf, daß zusammengesetzte Körper, wie z. B. Metalloxyde durch den galvanischen Strom in zusammenhängender Form auf Metallflächen niedergeschlagen werden können, wovon man Anwendung zur Verzierung von Gegenständen aus Kupfer und Messing, welche vorher eine dünne galvanische Vergoldung erhielten, gemacht hat.

Vorzugsweise hat Bleioxyd diese Eigenschaft aus seiner Lösung in Aetzkali als Ueberoxyd abgeschieden zu werden und verschiedene Farben zu liefern.
(Das Weitere hierüber siehe unter Bleiüberoxyd).

Durch Eintauchen (und Anreiben) in eine Verkupferungsflüssigkeit lassen sich metallische Gegenstände auf verschiedene Weise ebenfalls verkupfern. Um z. B. Zinkgegenstände mit Kupfer zu überziehen, beizt man dieselben mit einer gesättigten Lösung von Weinstein in Ammoniakflüssigkeit*) und legt sie dann in eine Verkupferungflüssigkeit, welche aus einer Lösung von weinsaurem Kupferoxyd in weinsaurem Kali besteht, zu deren Darstellung man ein Gemisch von 12 Thl. gereinigtem und gepulvertem Weinstein mit 1 Thl. kohlensaurem Kupferoxyd und 24 Thl. Wasser bis ungefähr 45° erhitzt, bis sich kein Aufbrausen mehr zeigt; alsdann werden noch $3^1/_2$ Thl. Schlämmkreide hinzugesetzt, und später wird die dunkelblaue Flüssigkeit filtrirt. Soll diese Flüssigkeit zum Verkupfern benutzt werden, so legt man die sorgfältig gereinigten Gegenstände ohne Weiteres hinein, so daß sie von der Flüssigkeit vollständig bedeckt sind. Der Niederschlag erfolgt sogleich und zeigt sich die Kupferfarbe in größter Reinheit, so nimmt man dieselbe heraus.

Auch Eisen kann mit derselben Flüssigkeit verkupfert werden, jedoch muß an den Eisengegenständen hie und da ein Stückchen Zinkdraht befestigt sein. Will man die Gegenstände durch Anreiben verkupfern, so hat man die Verkupferungsflüssigkeit mit Schlämmkreide oder Thon zu einem Brei anzurühren, denselben aufzustreichen und mit einer Bürste sie zu reiben. Am schönsten werden die Gegenstände verkupfert, wenn man sie vorher mit einer dünnen Zinkschicht überzogen hat, oder 20—30% der Verkupferungsflüssigkeit zu einer Flüssigkeit mischt, welche aus 2 Thl. gereinigtem Weinstein, 1 Thl. Zinnchlorid und 4—5 Thl. Wasser besteht und bis auf 75° erhitzt ist. Diese Flüssigkeit mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt, wird mit 20—30% der Verkupferungsflüssigkeit vermischt, und, nachdem sie mit dem Zehnfachen Wassers verdünnt worden ist, werden diese Gegenstände hineingelegt, welche aber nicht zu lange in der Flüssigkeit liegen dürfen, weil sich sonst die Verkupferung wieder auflöst. Sollen Eisengegenstände mit der Verkupferungsflüssigkeit allein durch Anreiben verkupfert werden, so müssen dem mit Schlämmkreide angerührten Brei, Zinkspäne zugesetzt werden.

*) Anmerkung. Zinkgegenstände können auch gebeizt werden, indem man sie einige Sekunden in eine Mischung aus 2 Thl. Scheidewasser, 1 Thl. Schwefelsäure und 3 Thl. Wasser bestehend, eintaucht, worauf sie dann in Wasser geworfen werden. Außerdem kann man als Beize noch 1 Thl. gepulverten Weinstein mit 4 Thl. Wasser bis auf 45° erwärmt, und mit kohlensaurem Ammoniak versetzt (bis das Aufbrausen aufhört) benutzen. — Auf $2^1/_2$ Thl. Weinstein gehört 1 Thl. kohlensaures Ammoniak.

Uebrigens läßt sich Eisen auch durch Einlegen, wie aus früher Gesagtem hervorgeht, in eine Kupfervitriollösung verkupfern, wenn derselben mit 3 Maßtheilen Wasser verdünnte concentrirte Salzsäure zugesetzt ist, wodurch gleichförmige, feste Kupferfällung bedingt wird; Kupfervitriollösung allein giebt bekanntlich auch eine Kupferschicht auf Eisen, aber nur eine solche, die lose anhängt. Endlich gelingt die Verkupferung des zuvor gebeizten Eisens auch dadurch, daß man dasselbe in flüssiges Kupfer eintaucht. Jedoch muß hier noch bemerkt werden, daß für jeden Ueberzug das Eisen eine völlig blanke Oberfläche haben muß und daher in jedem Falle zuvor ein sorgfältiges Beizen nöthig ist, welches durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure erzielt wird. Ein geringer Zusatz von Zinnchlorür, so wie organische Substanzen, z. B. Zucker, Theerwasser fördern die Wirkung ungemein. Häufig wendet man jedoch indessen nur ein wässeriges Gemenge von Essig und Milchsäure an, welches durch Gähren von Roggenschrot mit Wasser in warmen Lokalitäten erzeugt, eine zum Blankmachen nöthige saure Flüssigkeit liefert.

Um Metalllegirungen auf galvanischem Wege niederzuschlagen ist von Goode ein Verfahren empfohlen worden, nach welchem Platten aus denjenigen Metallen, woraus die Legirung gebildet wird, anstatt aus der Legirung selbst Anwendung finden. Soll z. B. Messing abgelagert werden, so nimmt man, anstatt in die Lösung eine Messingplatte zu hängen und diese Platte mit der positiven Elektrode zu verbinden, zwei besondere Platten, die eine von Zink, die andere von Kupfer und verbindet sie mit der positiven Elektrode der Batterie. Dadurch, daß man die eine oder andere derselben mehr oder weniger tief in die Lösung taucht, oder die andere Platte der Fläche, auf welcher die Legirung abgelagert werden soll, mehr nähert, läßt sich die Zusammensetzung und Farbe der abgelagerten Legirung beliebig reguliren.

Das Vermessingen oder Ueberziehen von Legirungen oder Metallen mit Messing.

läßt sich auf folgende Weise bewerkstelligen. Man löst 1 Thl. Kupfervitriol in 4 Thl. heißem Wasser, 8 Thl. Zinkvitriol in 16 Thl. Wasser, 18 Thl. Cyankalium in 36 Thl. Wasser, mischt diese Lösungen zusammen, setzt, um den entstehenden Niederschlag aufzulösen, Cyankalium hinzu, und verdünnt dann die ganze Mischung mit 250 Thl. Wasser. Durch Zerlegung dieser Flüssigkeit mittelst zweier Bunsen'schen Elemente mit starker Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Schwefelsäure mit 10 Thl. Wasser) läßt sich ein Messingüberzug auf Kupfer, Zinn, Zink, Britanniametall, am schwierigsten aber auf Eisen erzielen. Zu dem Ende

muß der betreffende Gegenstand, mittelst eines Kupferdrahts mit dem einen Elemente der Batterie verbunden werden, welches als Kathode dient, während man als Anode eine Messingplatte mittelst eines Messingdrahts mit dem anderen Elemente verbunden, benutzt. Die Zersetzungsflüssigkeit muß bis fast zum Sieden erhitzt werden. Soll der Messingniederschlag erfolgen, so muß sich an der Kathode unter Aufbrausen Wasserstoff entwickeln, und sind alle übrigen Umstände berücksichtigt, so erfolgt der Messingüberzug schon in einigen Minuten.

Ein anderes Verfahren, einen Messingniederschlag auf galvanischem Wege zu erzielen, besteht darin, daß man 1 Pfd. Cyankalium und 1 Pfd. kohlensaures Ammoniak in 10 Pfd. Wasser auflöst und dann 4 Loth Cyankupfer und 2 Loth Cyanzink hinzusetzt. Die ganze Flüssigkeit wird auf 65° erwärmt und eine große Anode von Messing nebst einer starken Batterie angewandt. Soll die Menge des Kupfers im Niederschlage vermehrt werden, so hat man die Temperatur der Flüssigkeit zu erhöhen oder Cyankalium hinzuzufügen. Zur Steigerung des Zinkgehalts hingegen erniedrigt man die Temperatur oder mischt mehr kohlensaures Ammoniak hinein. Eine dritte Zersetzungsflüssigkeit zu demselben Zweck wird geliefert, wenn man 5 Loth gepulvertes essigsaures Kupferoxyd in Wasser löst, soviel Ammoniak hinzufügt, bis der zuerst entstehende Niederschlag sich wieder mit blauer Farbe gelöst hat und man das Ganze mit einer Lösung von 2¼ Pfd. Potasche vermischt. In einem anderen Gefäße werden 8—10 Loth Zinkvitriol aufgelöst und der Lösung 4 Loth Cyankaliumlösung hinzugefügt. Die beiden Lösungen werden zusammengemischt und soweit verdünnt, daß man 60 Pfd. Flüssigkeit erhält.

Auch 50 Thl. Potasche, 25 Thl. salpetersaures Ammoniak, 2 Thl. Kupferchlorid und 4 Thl. Zinkvitriol in Wasser gelöst, liefern eine Flüssigkeit, welche durch den galvanischen Strom behandelt auf Metallen, auch auf Eisen, oder Legirungen einen Messingniederschlag liefert, welcher jedoch mehr bronzefarben ist. Der positive Pol wird bei dieser Operation mit einer Messing- oder Bronzeplatte verbunden.

Zum Vermessingen oder Verbronzen kann man ferner auch Chlorzink in möglichst heißem Wasser und ebensoviel Kupfervitriol auch in heißem Wasser auflösen. Von einer Lösung aus 100 Gramm Cyankalium, in 1 Liter warmen Wassers, giebt man zu der Kupferlösung so viel, bis der zu Anfange entstehende Niederschlag von Cyankupfer wieder gelöst worden ist. In diese Lösung gießt man nach und nach von der Zinklösung unter Umrühren, bis weißliche Trübung eintritt; alsdann gießt man die Flüssigkeit in einen emaillirten Kessel, erhitzt sie, nach Zusatz von 2 Liter Wasser, zum Sieden, läßt abkühlen und filtrirt. Der gereinigte Gegenstand wird am Zinkpole,

am Kupferpole hingegen ein geglühter Messingstreifen befestigt. Das Bad wird auf 30⁰ erhalten. Schwache Elemente liefern einen hellen Farbenton, stärkere Elemente einen dunklen.

Am einfachsten läßt sich Eisen, sowie auch andere Metalle mit Messing überziehen, wenn man das Eisen Zinkdämpfen aussetzt und dann mit einer der oben erwähnten Verkupferungsflüssigkeiten behandelt; es versteht sich von selbst, daß das Eintauchen des Eisens in geschmolzenes Messing auch zum Ziele führt, wenn ersteres zuvor mit einer Decke von, mit Kochsalz gemengtem, geschmolzenem Zinkchlorid versehen ist.

Um durch Einlegen in eine Flüssigkeit Zinkgegenstände mit Messing zu überziehen, kann man sich einer Mischung bedienen, welche aus 1 Thl. Kupfervitriol 1 Thl. gereinigtem Weinstein besteht, wenn diese in 24 Thl. Wasser bis zum Kochen erhitzt wird. Die vom Feuer genommene schwach blau gefärbte Flüssigkeit, wird mit 24 Thl. Natron- oder Kalilauge von 28⁰ B. (1 Thl. Aetznatron in 3 Thl. Wasser) versetzt und schließlich mit 48 Thl. einer Lösung von neutralem weinsteinsaurem Kali vermischt. In dieser Flüssigkeit überziehen sich Zinkgegenstände mit einer kräftigen Messingfarbe, und zwar schon nach einigen Minuten, wie sich der Verfasser selbst überzeugt hat.

Nach Bacco sollen Zinkgegenstände, zum Zweck einer späteren Versilberung oder Vergoldung (auf nassem Wege), durch bloßes Eintauchen mit Kupfer oder Messing überzogen werden, wenn man zum Verkupfern eine kaltgesättigte Kupfervitriollösung mit so vieler Cyankaliumlösung versetzt, bis der zuerst entstandene Niederschlag sich wieder auflöst und dann $^1/_{10}$ bis $^1/_5$ des Volums der klar gewordenen Ammoniakflüssigkeit hinzusetzt und sie dann mit so vielem Wasser verdünnt, daß sie die Dichtigkeit von 8⁰ B erhält. Für einen Messingüberzug nimmt man eine Lösung von gleichen Theilen Kupfervitriol und Zinkvitriol und verfährt dann wie oben. Will man helles Messing erhalten, so nimmt man 2 Theile Zinkvitriol und 1 Thl. Kupfervitriol.

Um auf Zinkgegenständen durch Anreiben mittelst Sand und Kreide Messingüberzug zu erhalten, kann man ebenfalls die Flüssigkeit benutzen, wiewohl sie hierfür zu wenig Kupfer enthält; man benutzt daher besser für diesen Zweck eine Flüssigkeit, in der angegebenen Weise bereitet, welche aus 1 Thl. Kupfervitriol, 1 Thl. Weinstein, 12 Thl. Wasser, 12 Thl. Lauge und 12 Thl. weinsaurem Kali besteht. Diese liefert eine Tombakfarbe; werden aber 12 Thl. Lauge mehr genommen, so erhält man Messingüberzug. Im Anfange erhält man durch Anreiben, mit Kreide und Sand, eine grüne Anlauffarbe, die aber alsbald verschwindet, wiewohl sie für manche Zwecke erwünscht ist, in welchem Falle man das Reiben nicht weiter fortsetzt.

Vermischt man eine der früher erwähnten Verkupferungsflüssigkeiten mit 3% Salmiak, nebst Kreide und Sand zu einem Brei, so erhält man eine schöne Tombakfarbe, bei 10% Salmiak ein reines Messinggelb. In derselben Weise wirkt ein Gemenge aus 10 Thl. einer gesättigten Salmiaklösung 1 Thl. kohlensaurem Kupferoxyd, Kreide und Sand. Durch Zusatz von einer concentrirten Auflösung von weinsaurem Kali läßt sich der Ton leicht verändern. Bei gleichen Theilen Salmiak und weinsaurem Kali, wird eine schöne Tombakfarbe erhalten. Dieses bestätigt sich nach den Erfahrungen des Verfassers für Zinkgegenstände vollkommen, wenn sie, wie sich von selbst versteht, zuvor durch eine Beize von Weinstein und Ammoniakflüssigkeit oder 2½ Thl. Weinstein und 1 Thl. kohlensaurem Ammoniak in Wasser gelöst, oder durch die andere oben erwähnte Beize gereinigt worden sind. Jedoch für praktische Zwecke dürfte es von größerer Wichtigkeit sein, daß gerade Eisen durch Eintauchen oder Anreiben mit einem Messingüberzug versehen werden kann, aber dies gelingt selbst mit Hülfe von Zinkfeilspänen und Anwendung von Zinkdämpfen, und mit jenen Flüssigkeiten, die zu Messingüberzügen auf Zink zu empfehlen sind, unvollkommen. Es muß daher hierzu der galvanische Weg gewählt werden oder die Eisengegenstände müssen zuvor in geschmolzenes Zink eingetaucht werden, was jedoch für die Praxis nicht angebracht ist. Am besten gelingt durch Anreiben noch ein Messingüberzug, wenn man eine der oben erwähnten Breie mit 5—6% Zinnchlorür versetzt, oder das Eisen zuvor mit ganz feinen Zinkspänen stark anreibt. Jedoch kann ich das ganze Verfahren, für eine fabrikmäßige Benutzung nicht empfehlen, wenn es auch für einzelne kleine Zwecke genügt.

In jüngster Zeit ist ein Verfahren Eisen mit Kupfer oder Messing zu überziehen, in Anwendung gekommen, nach welchem durch Eintauchen in verdünnte Säuren, gebeiztes Eisen mit gewöhnlichem Messingloth (Schlagloth) unter Beihülfe von Borax überzogen wird. Das so verbreitete Eisen wird in einen angemessen erhitzten Ofen gebracht, und nachdem es 10 Sekunden im Feuer geblieben ist, wird es wieder herausgenommen; man läßt es abkühlen und wird dann finden, daß ein fester Zusammenhang der beiden Metalle hergestellt ist. Sollen kleinere Gegenstände, wie Nägel, überzogen werden, so schmelzt man das Schlagloth (2 Thl. Messing und 1 Thl. Zink) unter Hinzufügung des Borax, welcher als Flußmittel dient, in einem Schmelztiegel und bringt dann die zu überziehenden Nägel in das geschmolzene Metall, worauf man ebenfalls einen festen Ueberzug erhält.

Das Bronziren ist auf verschiedene Weise zu erreichen. Will man z. B. Kupfergegenstände, z. B. Münzen mit einer Bronze überziehen, so taucht man die polirten Gegenstände in eine siedende Auflösung von 2 Thl. Grünspan (essigsaurem Kupferoxyd) und 1 Thl. Salmiak, die so verdünnt

wird, daß sie kaum Metallgeschmack besitzt. Man läßt sie darin, bis daß eine angenehm roth-braune oder braun-gelbe Farbe angenommen haben, worauf man die Flüssigkeit schnell abgießt, die Gegenstände mit Wasser rein abwäscht und sorgfältig trocknet. Diese Flüssigkeit läßt sich Zweck entsprechend zum Bronziren von Eisengegenständen benutzen.

Ein anderes Verfahren, (das sogenannte chinesische) besteht darin, daß man die Gegenstände mit einem Brei, aus 2 Grünspan, 2 Zinnober, 6 Salmiak und 5 Alaun mit Wasser und Essig hergestellt, überzieht, längere Zeit gleichförmig erhitzt, abwäscht und das Verfahren bis zur Erzeugung der gewünschten Farbe wiederholt.

1 Thl. Zinnchlorid mit 12 Thl. Weinstein und 24 Thl. Wasser gekocht und dann mit Kreide neutralisirt, liefern eine breiartige Masse, die nach dem Erkalten wieder dünnflüssig wird. Vermischt man diese mit Verkupferungsmasse, so hat man ein Gemisch, welches mittelst Anreiben zum Verbronzen benutzt werden kann.

Eine braune Kupferbronze läßt sich ferner für metallene Kaffeekannen rc. erzielen, wenn man die Gegenstände von Messing oder Kupfer mit schwacher Salpetersäure blank beizt und mit einem Brei, aus $9\frac{1}{2}$ Thl. Graphit 15 Thl. fein gepulvertem Blutstein, mit Weingeist hergestellt, überstreicht, nachdem vor dem Auftragen dieses Breies die zu beizenden Gegenstände abgewaschen und mit Sägespänen abgetrocknet worden sind. Der aufgetragene Brei wird nach 24 Stunden bis 2 Tagen abgebürstet, indem man mittelst einer Glanzbürste den firnißähnlichen Glanz hervorbringt. Ein größerer Zusatz von Graphitpulver erzeugt eine mehr dunkle Bronze; — auch durch Graphit allein soll sich eine braune Bronze hervorbringen lassen.

Zur Darstellung einer Kupferbronze auf nassem Wege soll man $\frac{1}{2}$ Pfd. Kupfervitriol in 2 Pfd. Fluß- oder Regenwasser lösen, der Lösung 1 Loth Salzsäure zusetzen und diese Lösung in ein irdenes Gefäß gießen, welches 2 Pfd. metallisches Eisen mit 2 Pfd. Fluß- oder Regenwasser übergossen enthält. Das Kupfer wird sich nun auf bekannte Weise metallisch, in Form von losen Flocken oder von Pulver an das Eisen anlegen und kann mittelst eines Holzspatels leicht von dem Eisen entfernt werden. Nach gutem Auswaschen wird es bei gelinder Wärme getrocknet und dann durch ein feines Metallsieb gerieben, wobei es keinen oder nur einen geringen Rückstand zurücklassen darf. Die so erhaltene Bronze zeigt, je nach dem Auswaschen, eine verschiedene Farbe und nimmt, mit Gummiwasser verdickt, auf Gewebe aufgetragen und nach dem Trocknen geglättet einen kupferartigen, metallischen Glanz an. Soll sie einen Stich ins Grünliche haben, so braucht das Auswaschen nicht so genau genommen zu werden.

Um Messingwaaren mit grüner Bronze zu versehen, wendet man eine

Mischung an, welche durch Auflösen von 1 Loth Kupfer in 2 Loth concentrirter Salpetersäure, unter Zusatz von 20 Loth Essig, $1^1/_2$ Quentchen Salmiak und 3 Quentchen Salmiakgeist erhalten wird. Man streicht die Mischung, nachdem sie einige Tage in der Wärme gestanden, auf die gereinigten Messingstücke und trägt, nach völligem Trocknen, eine dünne Schicht Leinöl mit dem Pinsel auf.

Eine schwarze Bronze auf Messing und Kupfer wird erzielt, wenn der Gegenstand mittelst eines, in rauchende Salpetersäure getauchten Röllchens Fließpapier überstrichen und über der Flamme einer Spirituslampe so lange erhitzt wird, bis der Ueberzug tief schwarz erscheint. Hierauf wird das lockere Pulver, welches sich gebildet hat, weggeblasen und die Fläche noch warm mit Fließpapier, welches mit Wachs bestrichen worden ist und hierauf mit einem wollenen Tuch kräftig abgerieben, worauf die Fläche schwarzglänzend erscheint.

Für die Färbung des Messings und Kupfers empfiehlt Böttger folgendes Verfahren. Um Messing goldgelb zu färben, tauche man dasselbe bei mittlerer Temperatur in eine Lösung von neutralem essigsaurem Kupferoxyd (sogenanntem krystallisirten Grünspan), welches keine freie Säure enthält. Um blankgeputztes Messing mattirt und grünlich-grau bronzirt zu erhalten, bestreiche man es einige Mal mit einer sehr verdünnten Lösung von Kupferchlorid. Um blankpolirtes Kupfer schön bläulich zu bronziren, bestreiche man es mit einer Flüssigkeit, welche erhalten wird, wenn man Zinnober mit einer Auflösung von Schwefelnatrium, der man etwas Aetzkali zugesetzt hatte, längere Zeit der Wärme aussetzt.

Um Medaillen und Münzen aus leicht flüssigem Metall zu bronziren, werden dieselben mittelst eines Pinsels mit einer Auflösung von 1 Thl. krystallisirtem Grünspan in 4 Thl. Essig, dem Gewichte nach, überstrichen und nach dem Trocknen mit Hülfe einer zarten Bürste und gepulvertem Blutstein polirt, während welcher Operation man die Metalle öfter anhaucht und zuletzt rein bürstet. Bei Medaillen aus Zinn verfährt man auf dieselbe Weise, nur müssen die wohlgereinigten Gegenstände zuvor mit einer Lösung von 1 Gewichtstheil Eisenvitriol, 1 Kupfervitriol in 20 Thl. Wasser, überstrichen werden, die man wieder abtrocknet. Die so bronzirten zinnernen Gegenstände werden schließlich mit einem sogenannten Goldfirniß überzogen.

Um neu gegossenen Gegenständen aus Bronze und Kupfer die helle Farbe und den Glanz zu benehmen, bedient man sich einer Auflösung von $1^1/_2$ Salmiak und $1^1/_2$ Quentchen Sauerkleesalz in $1^1/_2$ Quentchen Essig, indem man eine weiche Bürste mit dieser Auflösung befeuchtet, und das blanke Metall so lange bürstet, bis die Farbe der Bronze gehörig dunkel geworden ist.

Um Gypsfiguren zu bronziren, benutzt man Lösungen von Eisen= und Kupferseifen in Terpentinöl und Wachs. Diese Metallseifen werden durch Fällung einer Kupfer= und Eisenlösung mittelst einer Palmenseifenlösung erhalten. Die ausgetrockneten Niederschläge werden hierauf in der Mischung von Terpentinöl und Wachs aufgelöst. Sehr zweckmäßig soll man in folgender Weise verfahren. Die gut getrockneten Gypsgegenstände werden in eine klare verdünnte Seifenlösung eingelegt, bis dieselben gehörig vollgesaugt sind, alsdann trocknet man sie an der Luft, legt sie in eine schwache Lösung von Grünspan, der etwas Eisenlösung hinzugesetzt worden ist, in welcher man sie so lange liegen läßt, bis sich auf der Oberfläche eine hellgrüne, der echten Patina ähnliche Verbindung einer Metallseife gebildet hat; durch Wiederholung der Operation kann die Färbung stärker gemacht werden und durch diese Methode leiden feine Ausarbeitungen gar nicht. Die so mit einer dünnen Lage einer Metallseife überzogene Oberfläche widersteht der Einwirkung des Wassers, und es läßt sich diese von Staub auch leicht reinigen. Gypsabdrücke von alten Münzen, auf diese Weise bronzirt, haben das Ansehen von alten mit Patina überzogenen Münzen.*)

Endlich mag noch bemerkt werden, daß zum Gelbbrennen des Messings, Tombacks u. s. w. man sich sehr zweckmäßig einer Salpetersäure bedient, der auf 1 Pfd. etwa 3 Loth Schnupftaback zugesetzt sind. In England werden für diesen Zweck die Gegenstände ausgeglüht, und dann in verdünnte Schwefelsäure eingetaucht. Nach dem Glühen und Eintauchen bringt man sie in schwache Salpetersäure, spült sie dann mit Wasser ab und trocknet sie mit Sägespänen. Alsdann werden sie mattirt, indem man die Gegenstände in ein Bad von Salpetersäure bringt, die mit $^1/_3$ Wasser verdünnt wird. Ist die gewünschte Gleichförmigkeit erzielt, so taucht man die Gegenstände in rauchende Salpetersäure, und bringt sie alsdann augenblicklich in Wasserbäder, um die Säure zu entfernen. Hat der Gegenstand Vertiefungen, so bringt man denselben zur vollständigen Entfernung der Säure rasch in eine erwärmte Potaschenlösung. Die gewaschenen Gegenstände läßt man dann

---

*) Die Nürnberger und Fürther Staubbronzen sollen meistens aus Legirungen von Kupfer und Zink bestehen und die verschiedene Färbung soll den Legirungen durch Erwärmung, durch Anlauffarben ertheilt werden; — eine weiße Bronze wurde als eine Legirung von Zinn und Zink erkannt und eine unter dem Namen „Eisenschwarz" im Handel vorkommende Bronze, durch welche Gypsfiguren ein dem Gußeisen ähnlicher Ueberzug ertheilt wird, ergab sich als fein zertheiltes Antimon, welches durch Fällung dieses Metalles aus einer Antimonlösung mittelst metallischen Zinks erhalten wird. Die Legirungen sollen erhalten werden, indem man dieselben gegossen auswalzt, und unter dem Hammer wie Blattgold ausschlägt. Sie werden dann mit Hülfe steinerner Walzen, unter Zusatz von Wasser oder Honig, fein zerrieben und hierauf mit Wasser ausgewaschen.

in reinem Wasser liegen, welches man mit etwas rohem Weinsteinpulver versetzt hat. Soll auf Glanz gelb gebrannt werden, so bringt man die gereinigten Gegenstände sogleich in die starke Salpetersäure. Wird der höchste Grad von Glanz gewünscht, so muß der Gegenstand mit einer Bürste sehr scharf gerieben werden. — Das Poliren der Oberfläche geschieht mit Stahl; die nicht zu polirenden Stellen werden mit Ochsengalle überstrichen und während des Polirens in weinsteinhaltiges Wasser getaucht, schließlich werden sie in Santelholzspänen getrocknet und endlich mit Firnissen von Orlean, Drachenblut ꝛc. überzogen.

Anmerkung. Nachtrag.

Nachträglich mag noch ein neuerdings zur Bestimmung des Kupfers vorgeschlagenes Verfahren erwähnt werden. Die zu analysirende Metallprobe wird in einem Gemisch von reiner rauchender Salzsäure und chlorsaurem Kali (8 Cubikcentimeter Salzsäure, 1,2 Grm. chlorsaures Kali auf 1 Grm. der Metallprobe) anfänglich in der Kälte, später mit Hülfe von Wärme aufgelöst. Hierauf setzt man der Lösung 2 Cubikcentimeter Schwefelsäure und ebensoviel Wasser auf 1 Grm. Metallprobe hinzu, wonach man 5—6 Minuten lang lebhaft kochen läßt. Nachdem alles Chlor verjagt ist, setzt man 6 Grm. Salmiak und 60 Cubikcentimeter Wasser hinzu, gießt so viel Aetzammoniakflüssigkeit in die Flüssigkeit, daß diese schwach sauer bleibt und läßt rasch kochen. Während des Kochens stellt man in den Kolben ein spiralförmig gewundenes Kupferblech (welches $3^1/_2$mal mehr wiegen muß, als die Metallprobe) in die Flüssigkeit. Dieses wird reducirt und der Gewichtsverlust des Blechs entspricht dem Kupfergehalte der Metallprobe. — Metalle, wie Zink, Blei, Zinn, wenn solche vorhanden, beeinträchtigen die Resultate dieses Verfahrens nicht, wohl aber Eisen, da ein Gemisch von Kupferoxyd und Eisenoxydsalz durch das Kupferblech zu Oxydulsalz reducirt wird.

Anhang zum Artikel „Kupfer." — Kupferstecherkunst.

Zum Behuf dieser Kunst bedarf man einer Kupferplatte, welche auf's Feinste geschliffen und polirt sein muß; dieselbe wird mit einem Aetzgrund aus weißem Wachs, Pech und Mastix oder aus Harz, Wachs, Asphalt und Terpentin bestehend, unter Erwärmen der Platte, aufgetragen und nach dem Erkalten durch den Rauch eines brennenden Wachslichtes geschwärzt, wonach die Zeichnung mittelst Durchpausens roth aufgetragen wird. Die Linien der Zeichnung werden nun überall mit einer scharfen Stahlnadel so überfahren, daß die Spitze den Grund durchschneidet und etwas in das Kupfer eindringt. Nach Hinwegnahme des Aetzgrundes mit Terpentinöl erscheint dann die Zeichnung auf der Platte in leichten Strichen vorgerissen, so daß die Arbeit des eigentlichen Stechens beginnen kann, wozu man sich verschieden geformter Stichel bedient. Zu den feinsten und weichsten Partien wird neben dem Stichel auch die Stahlnadel benutzt. Meistens aber wird das Bild aus dem Gröbsten geätzt und sodann mit dem Stichel vollends ausgeführt; übrigens muß bemerkt werden, daß je weniger geätzte und jemehr gestochene Linien ein Bild erkennen läßt, desto höher es zu schätzen ist.

Die sogenannte Punktirmanier erstrebt die verschiedenen Abstufungen der Töne durch mehr oder weniger gedrängt stehende Punkte.

Gewöhnlich wird nach dem Vorreißen mit der Nadel das Aetzen oder Radiren vorgenommen.

Das Aetzen geschieht mit Salpetersäure, welche die vertieften Linien ausbeizt. Die Platte wird zu dem Ende mit einem der Säure widerstehenden Radirgrunde überzogen, geschwärzt und geröthet, hierauf mit einer Stahlnadel radirt; nach dem Radiren klebt man einen Wachsrand (gewöhnlich Baumwachs oder besser gelbes Wachs, Asphalt, Colophonium und Talg*) auf die Platte und übergießt sie mit verdünnter Salpetersäure (1 Thl. Säure und 2 Thl. Wasser), welche man als Aetzwasser 5 Minuten lang wirken läßt. Diejenigen Stellen, welche nun nicht weiter angegriffen werden sollen, werden mittelst eines Pinsels mit dem aufgelösten Aetzgrunde überzogen, wonach man das Aetzwasser von Neuem aufgießt und abermals 5 Minuten einwirken läßt.

Man fährt mit dem Aetzen und Decken so lange fort, bis man nach 5—6 Aetzungen die stärksten Schatten hinreichend vertieft hat.

Als Aetzwasser ist anstatt der Salpetersäure auch eine Mischung von 10 Thl. 40grädiger Salzsäure in 30 Thl. Wasser mit 2 Thl. chlorsaurem Kali, in 20 Thl. heißem Wasser gelöst, empfohlen worden; — eine vorzügliche Aetzflüssigkeit ist ferner eine Auflösung von 2 Thl. Jod und 5 Thl. Jodkalium in 40 Thl. Wasser. Soll das Weiße aus dem Schwarzen herausgearbeitet werden, so wird die Kupferplatte so bearbeitet, daß sie ganz rauh und kraus erscheint, alsdann wird die Zeichnung auf dieselbe gemacht und es werden alle Stellen, die ganz weiß erscheinen sollen, völlig ausgeschabt, während die Halbtöne nach Maßgabe des gewünschten Effects mehr oder weniger rauh gelassen werden.

Die sogenannte getuschte Manier besteht darin, daß, nachdem das Bild eingeätzt und die Platte wieder gereinigt worden ist, diese in einen sogenannten Staubkasten mit einer Lage fein gepulverten Colophoniums möglichst gleichmäßig überpudert wird. Die Platte wird dann über Kohlenfeuer erhitzt, um die feinen Staubkörnchen anzuschmelzen und später durch Aetzungen, so wie mit dem Polirstahl behandelt. Dies Verfahren ist jedoch ganz in den Hintergrund getreten.

Ueber die Vervielfältigung von Kupferplatten mit Hülfe der Photographie (s. unter „Silber" den Artikel Photographie).

Das Abdrucken der Kupferplatten geschieht mittelst einer Druckfarbe, welche aus Ruß und Firniß bereitet wird und mit Hülfe einer Kupferdruckpresse. Durch Dämpfe von Schwefelammonium lassen sich Kupferstiche rc. von Neuem erzeugen oder auf ein Gewebe übertragen. Die erwärmte Zeichnung wird auf eine starke Lösung von Schwefelammonium gelegt, das Blatt ein wenig zwischen Fließpapier getrocknet und dann die Bildseite auf das zuvor mit Bleiweiß überzogene Gewebe gelegt und dann gepreßt.

Eine höchst merkwürdige Anwendung der Galvanoplastik für die Anfertigung von Kupferstichen ist die, daß man gravirte Kupferplatten auf galvanoplastischem Wege mit Eisen überzieht. Zu dem Ende nimmt man 2 Theile käuflichen Eisen-

---

*) Anmerkung. Bei Bereitung dieser Mischung muß man sich durch herausgenommene Proben überzeugen, ob Talg oder Wachs genug in der Mischung ist. Hat die Mischung die richtige Consistenz, so wird die flüssige Masse in einer Casserole erkalten gelassen; diese kehrt man um und bricht die erkaltete Masse durch einen raschen Schlag heraus. Das geknetete Wachs bildet man schließlich zu Puppen von 4—6 Zoll Länge und 1 Zoll Dicke; man legt sie in warmes Wasser und bringt sie noch warm auf den Rand.

vitriol und einen Theil Salmiak, mischt beide und fügt so viel Wasser hinzu, bis Alles gelöst ist, wozu man etwa 7—8 Theile Wasser nöthig hat, so daß man auf 2 Pfd. (Zollgewicht) Eisenvitriol und 1 Pfd. Salmiak etwa 4 Flaschen (Liter) Wasser nehmen kann, wodurch man dann nicht ganz 5 Flaschen Lösung erhält. Will man die Lösung direct anwenden, so muß man sie mit Eisenblechstücken oder Nägeln kochen, um das im Eisenvitriol möglicher Weise enthaltene Eisenoxyd, welches die Güte des Eisenniederschlags beeinträchtigen würde, erst vollständig in Oxydul zu verwandeln. Dasselbe erreicht man, wenn die Lösung mehrere Tage in wohlverschlossenen Flaschen mit metallischem Eisen in Berührung steht. — Das Zeichen der Güte dieser Lösung ist deren hellgrüne Farbe.

Als Zersetzungszelle wendet man am vortheilhaftesten einen trogförmigen Behälter von Holz an, von der Höhe und Länge der Kupferplatte und 2 Zoll im Lichten weit, im Innern mit Pech und Wachs überzogen. Befestigt man die als positiver Pol dienende Eisenplatte, welche sich während der Operation in demselben Verhältniß auflöst, als sich Eisen auf die Kupferplatte niederschlägt und dadurch das Bad in seiner richtigen Beschaffenheit erhält, senkrecht an der einen Wand des Stroms, so ist noch hinreichend Spielraum vorhanden, um die Kupferplatte ihr gegenüber in geringe Schwankungen zu versetzen.

Man kann sich der Daniell'schen Kette bedienen, wenn der das Zink umschließende Kupferblechcylinder ungefähr denselben Flächeninhalt besitzt, wie die gestochene Kupferplatte. Hat letztere sehr große Dimensionen, so kann man zwei oder drei Daniell'sche Elemente anwenden und zwar so, daß man Kupferblechcylinder unter einander verbindet und ihre Zinkcylinder ebenso, daß man mithin ein einziges Element mit zwei- oder dreifach vergrößerter Oberfläche erhält.

Zink.

Das Zink findet sich in der Natur niemals gediegen, sondern hauptsächlich gebunden, an Schwefel als Zinkblende und an Sauerstoff mit Kohlensäure, Kieselerde 2c. als Galmei oder Zinkspath und als Kieselgalmei oder Zinkglas.

Die **Zinkblende** (ZnS) kommt theils in Krystallen vor, deren Grundform ein rhombisches Oktaëder nebst Abänderungen ist; theils blätterig, strahlig, faserig und derb. Sie ist von brauner ins Schwärzliche, Gelbe, Grüne und Rothe übergehender Farbe, zeigt Diamantglanz, einen blätterigen, muscheligen Bruch, ist durchsichtig bis undurchsichtig von 3,9—4,0 spec. Gew. Die chemische Zusammensetzung ist nach vielen Analysen im Wesentlichen 66,8 Zink und 33,2 Schwefel. In der Regel ist jedoch ein kleinerer oder größerer Antheil des Zinks durch Eisen vertreten, so daß es Arten giebt, welche bis 23% Schwefeleisen enthalten; auch ist bisweilen etwas Schwefelcadmium, mitunter auch etwas Schwefelkupfer, Schwefelarsen, Mangan 2c. vorhanden. Man unterscheidet daher, je nach der Farbe, gelbe, rothe, braune und schwarze Blende, nach dem Gefüge blätterige, schalige, strahlige und faserige Blende, welche übrigens nicht selten ineinander übergehen.

Die Farbe wird durch die fremden Beimengungen des Eisens und anderer Metalle bedingt.

Die Blende ist sehr verbreitet, sie findet sich namentlich im Ur- und Uebergangsgebirge, so z. B. zu Badenweiler und Münsterthal im Badischen. Holzappel im Nassauischen, Clausthal, Andreasberg, im Rammelsberg am Harz, im Erzgebirge sehr häufig, in Schlesien, Böhmen, Tyrol, Ungarn, Schweden, England u. s. w. Die gelbe Blende findet sich namentlich zu Kapnik und Schemnitz in Ungarn, Böhmen und Sachsen; die strahlige Blende zu Przibram in Böhmen und Felsöbanya in Ungarn; die Faser- und Schalenblende bei Geroldseck im Breisgau, bei Stollberg am Harze, in Kärnthen und England. Die schwarze Blende findet sich häufig bei Freiberg, Zellerfeld, Kremnitz und Schemnitz. Bei Andreasberg findet sich die Blende meistens derb braun oder schwarz; jedoch kommt dort, wenn auch selten, schön krystallisirte gelbe durchsichtige Blende vor, deren der Verfasser selbst dort aufgefunden hat, wiewohl man sonst krystallisirte Blende besonders schön in Ungarn antrifft.

Das sogenannte Messingerz ist ein Gemenge von brauner Blende und Kupferkies; beide finden sich im Rammelsberg.

Galmei (ZnO, CO_2, edler Galmei, kohlensaures Zinkoxyd oder Zinkspath) findet sich krystallisirt, traubig, nierenförmig, faserig und derb. Die Grundform ist das Rhomboëder; häufig finden sich sechsseitige Prismen. Die Farbe ist weiß, grau, gelb, ins Rothe und Braune, durchscheinend bis undurchsichtig, von muscheligem splitterigem, erdigem Bruch und 4,4 — 4,5 spec. Gew. Die chemische Zusammensetzung des weißen Galmeis ist im Wesentlichen durchschnittlich, 64,5 Zinkoxyd und 35,5 Kohlensäure. Die unreineren, gefärbten Galmeisorten enthalten jedoch außerdem Eisenoxyd, Thon- und Kieselerde, sowie auch Spuren von Cadmium, mitunter ein wenig Bleioxyd. Man unterscheidet gewöhnlich ein weißes und rothes Erz, von denen das letztere reicher an Eisenoxydhydrat ist; so besteht z. B. ein weißer dichter Galmei, welcher bei Tarnowitz in Schlesien zur Verhüttung kommt, aus 49,0 Zinkoxyd, 20,0 (Eisenoxyd, Kieselsäure, Kalk- und Thonerde) und 31,0 (Kohlensäure und Wasser). Ein rother dichter Galmei, welcher bei Miechowitz in Schlesien verhüttet wird, ist zusammengesetzt aus 39,0 Zinkoxyd, 17,4 Eisenoxyd, 13,2 (Kieselsäure, Kalk- und Thonerde) 30,4 (Wasser und Kohlensäure).

Der Zinkspath findet sich namentlich bei Tarnowitz, bei Raibel und Bleiberg in Kärnthen, bei Aachen, bei Lyon u. s. w.

Kieselgalmei, Zinkglas, Kieselzinkerz ($3\,ZnO, SiO_3 + 3\,HO$) findet sich, auch ohne Wasser, theils krystallisirt in blätterigen Krystallen mit der Grundform eines geraden rhombischen Prismas, theils faserig, tropfsteinartig derb, weißgraugelb, braun ins Schwärzliche, durchsichtig bis durchscheinend, von 3,38 — 3,40 spec. Gew. Die chemische Zusammen-

setzung entspricht, 66,8 Zinkoxyd, 25,7 Kieselerde, 7,5 Wasser. Das Kieselzinkerz kommt namentlich in Kärnthen, Aachen, Schlesien, im Siegen'schen, bei Iserlohn, überhaupt im Ur- und Uebergangsgebirge, in Gängen und Lagern, so wie im mittlern Flötzgebirge vor.

Als schwefelsaures Zinkoxyd oder Zinkvitriol findet sich das Zink als neueres Erzeugniß, wovon später bei den Zinksalzen die Rede sein wird.

Außerdem ist noch das Rothzinkerz, ein durch Manganoxyd gefärbtes Zinkoxyd und der Franklinit, welcher aus Zinkoxyd, Eisenoxyd nebst Manganoxydul besteht und in Gemeinschaft mit dem oben genannten in Amerika vorkommt, zu erwähnen. Die chemische Zusammensetzung des Rothzinkerzes ist: 88 Zinkoxyd, 12 Eisen- und Manganoxyd; nach Anderen 96,19 Zinkoxyd, 3,70 Manganoxyd, 0,10 unzersetzte Substanz. Der Zus. des Franklinits 17 Zinkoxyd, 16 Manganoxydul; nach Anderen 10,81 Zinkoxyd, 68,88 Eisenoxyd, 18,17 Manganoxyd, 0,40 Kieselerde, 0,73 Thonerde.

Das metallische Zink, für dessen Gewinnung sowohl die beiden Galmeisorten, als auch die Zinkblende benutzt werden, ist starkmetallglänzend, bläulich weiß, krystallisirt in sechsseitigen Säulen und besitzt im gewöhnlichen Zustande ein spec. Gew. von 6,8, nach dem Hämmern von 7,9. Es ist nur wenig biegsam und zerbricht daher bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht in der Richtung seines blätterigen, strahligen Gefüges; trotzdem ist es so zähe und weich, daß es namentlich in ganz reinem Zustande sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu dünnen Blättchen aushämmern läßt. Das käufliche unreine Zink ist bei einer Temperatur zwischen 100 und 150° hämmerbar und kann dann zu Blech ausgewalzt werden. Bei 205° wird es so spröde, daß es sich in Pulver verwandeln läßt. Bei 412° schmilzt es, und verflüchtigt sich in der Weißglühhitze. Bei Luftzutritt erhitzt, entzündet es sich ungefähr bis 500° und verbrennt mit blau-weißer Flamme zu Zinkoxyd. An der Luft überzieht es sich mit der Zeit mit einer Haut von Oxyd, welches die übrigen Theile vor der Oxydation schützt.

Das meiste Zink wird aus dem Kieselgalmei und Zinkspathe gewonnen, für welchen Zweck das Erz zunächst gebrannt und dann mit Kohle reducirt wird. Hierbei wird Wasser entbunden, Kohlenoxydgas und dampfförmiges Zink ausgetrieben, welches letztere in kalten Räumen aufgefangen wird. Der den Erzen anhängende Thon fällt schon zuvor ab, wenn die Erze trocknen und längere Zeit an der Luft liegen, wiewohl derselbe auch durch Schlämmen entfernt wird. Nach dem Reinigen kommt das Erz in Re-

*) Anmerkung. Gediegenes Zink wurde neuerer Zeit bei Victoria in Australien aufgefunden.

ductionsöfen, mit denen gleichzeitig eine Destillation verbunden ist. Die Apparate sind verschiedener Art, müssen aber sämmtlich, da das Zink in der Hitze flüchtig ist, verschlossen sein. So bedient man sich z. B. am Altenberge (Vieille Montagne) bei Aachen, und bei Iserlohn eines aus horizontalen irdenen Röhren bestehenden Apparats, in Oberschlesien der Muffelöfen, in England eines Tiegelapparats.

Das Rösten geschieht bei mäßig hoher Temperatur in Schacht- oder Flammenöfen und wird gewöhnlich auf einer Heerdsohle vorgenommen, welche zwischen 2 Zinköfen liegt, über welche die Feuerluft aus den Oefen theilweise geleitet wird.

Auf den Hütten am Altenberge röstet man das Erz in konischen Oefen, welche den Kalköfen gleichen und durch zweiseitliche, mit einem Gewölbe überspannte Feuerungen geheizt werden, die in einen Kanal enden, welcher mit 20 Oeffnungen in den Ofen mündet. Das Erz wird oben eingeschüttet, so daß die Flamme dasselbe gehörig umspielen kann. Als Brennmaterial werden Steinkohlen benutzt, wiewohl man sonst auch wohl kleine Kohks oder Holzkohlen zu benutzen pflegte. Sobald das Erz geröstet ist, wird es durch rollende Mühlsteine in ein feines Pulver verwandelt und kommt dann in einen Reductionsofen (Fig. 26 A), in welchem thönerne Röhren a (Fig. 26 A und B) zur Destillation oder als Retorten dienen, von denen gewöhnlich 48 oder 54 in je einem Ofen etwas gedrängt liegen, deren man oftmals 4 Oefen neben einander zu haben pflegt, indem man die Essen derselben in eine größere gemeinschaftliche Esse vereinigt. Ein jeder solcher Ofen stellt einen gewölbten Raum von etwa 8 Fuß Höhe dar. Die hintere Seite des Ofens wird von einer Mauer gebildet, welche rückwärts geneigt ist. Die vordere Seite ist völlig offen. Sind die Retorten a, welche im frisch bereiteten Zustande 1,05 Met. Länge, 4 Centim. Wandstärke und 16 Centm. Durchmesser im Lichten haben, in den Ofen eingelegt, so wird zu Anfange eine Quantität des aus Erz und Kohle bestehenden Gemenges in dieselben eingetragen. Diese Ladung wird dann allmählig vermehrt, so daß der Ofen nach einigen Tagen gehörig in den Gang kommt. Die Beschickung selbst wird in der Weise vorgerichtet, daß etwa 5 Theile calcinirter Galmei und 2½ Thl. trockner gepulverter Steinkohlen in einem Kasten mit Wasser angemengt werden. Für einen Ofen braucht die Beschickung gewöhnlich 925 Kilogramm Galmei und 574 Kil. Kohlen. — Sind die Retorten mit derselben besetzt, so werden sie mit Vorlagen versehen, die als Verdichter dienen, wozu man gußeiserne Vorstoße oder thönerne Ansatzröhren b (von 45 Centim. Länge, 7 Centim. obere und 4 Centim. lichte Weite) benutzt. Bei verstärktem Feuer zeigt sich nun zu Anfang eine große Menge Kohlenoxydgas, welches an der Mündung des Vorstoßes mit blauer Farbe verbrennt. Wird die Flamme unter Bil-

dung eines weißen Rauchs grünlich weiß, so ist dies ein Zeichen, daß die Destillation des Zinks beginnt und es werden dann auf die gußeisernen

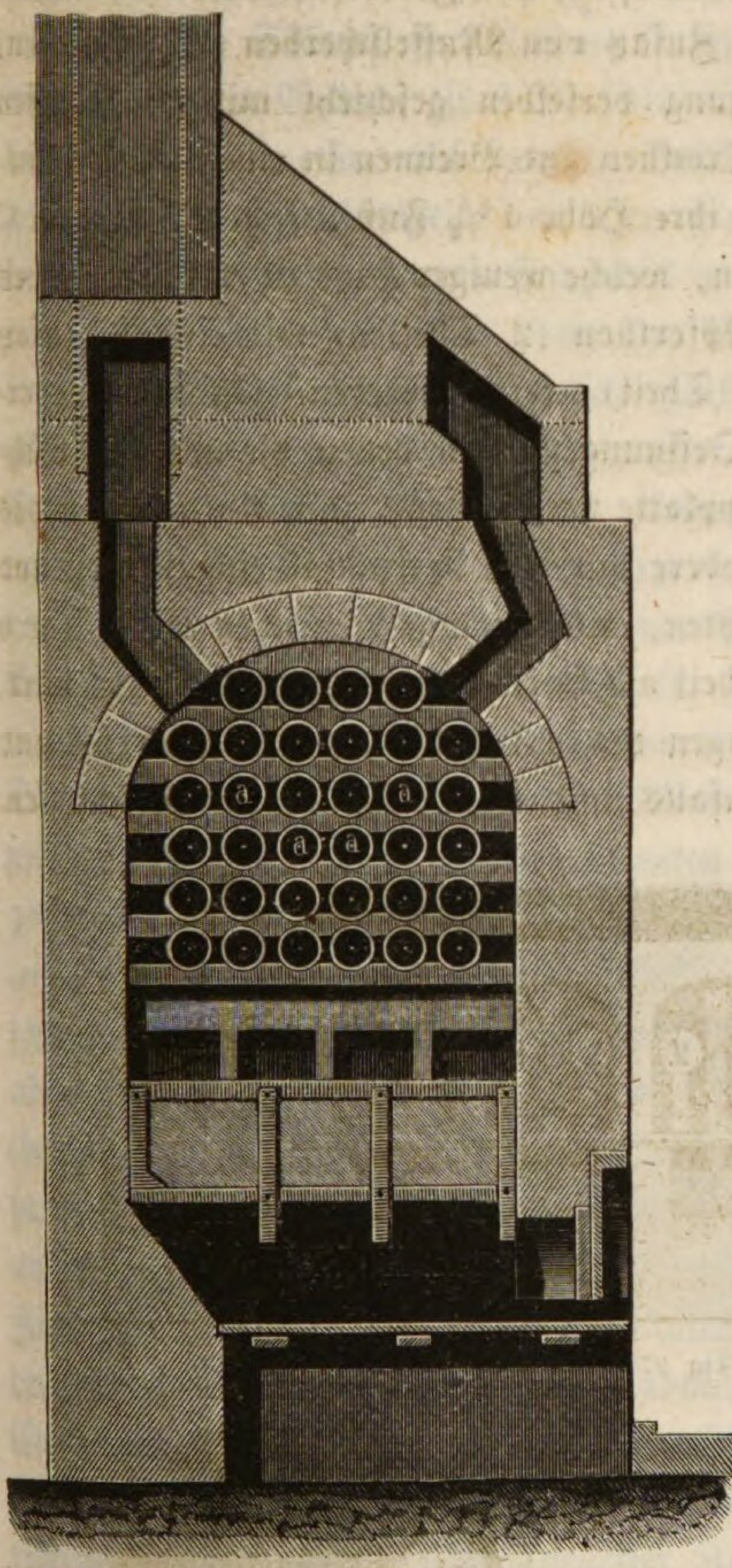


Fig. 26 A.

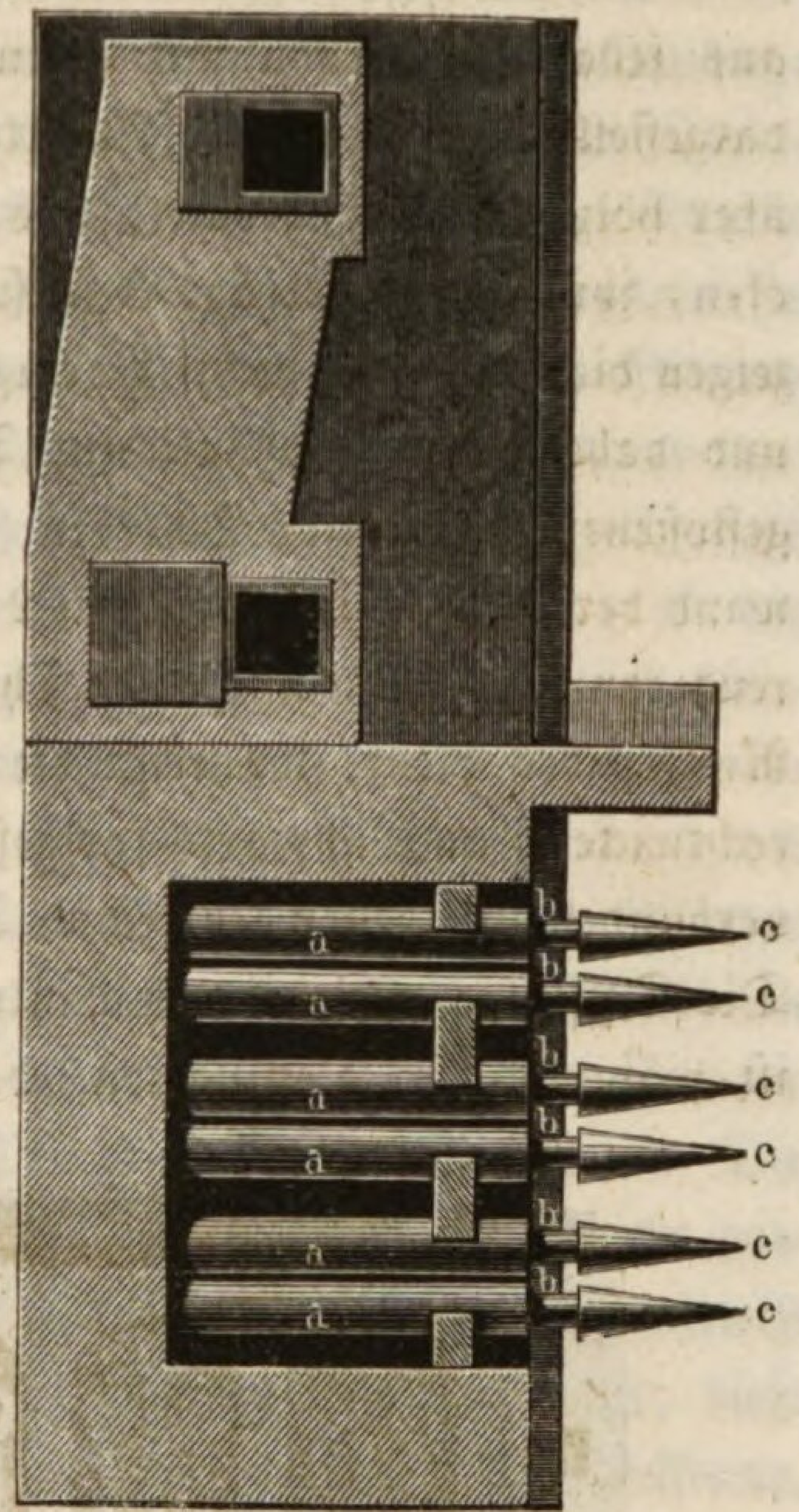


Fig. 26 B.

oder thönernen Ansatzröhren, 65 Centim. lange Vorstoße oder Vorsteckfuten c von Eisenblech gesteckt (deren Spitze geschlossen ist), welche das etwa in den Ansatzröhren b noch nicht verdichtete Zink aufnehmen. In der hier vorgerichteten Vorlage sammelt sich nun das flüssige Zink an, welches von Zeit zu Zeit mit Hülfe großer Blechlöffel und Kratzeisen, nachdem das Metall von Staub und Zinkoxyd gereinigt worden ist, in eiserne Plattenformen ausgegossen worden ist. Die ganze Operation ist in 24 Stunden beendigt. Die Röhren können nach der Entleerung wieder von Neuem beschickt werden. Der dort verhüttete Galmei liefert auf diese Weise 31% Zink, während 11—12% im Rückstande bleiben, die aber bei fortgesetzter Destillation ebenfalls gewonnen werden können. —

Zu Iserlohn verarbeiten belgische Oefen den in der Nähe gewonnenen,

an Zink armen, eisenreichen Galmei. — Das Brennen geschieht durch die aus den Destilliröfen entweichende Hitze in Flammenöfen.

In Oberschlesien wendet man Muffeln zur Zinkdestillation an, welche aus feuerfestem Thon mit einem Zusatz von Muffelscherben (Charmotten) dargestellt werden. Die Anfertigung derselben geschieht mittelst Klopfen über hölzernen Schablonen; das Trocknen und Brennen in einem Anwärmeofen; ihre Länge beträgt 3 Fuß; ihre Höhe $1^1/_2$ Fuß. Fig. 27 B und C zeigen diese Muffeln nebst Vorlagen, welche weniger Hitze zu ertragen haben und daher aus gewöhnlichem Töpferthon (2 Theilen) mit einem Zusatz gestoßener gebrannter Scherben (1 Theil) gefertigt werden. In der Vorderwand der Muffel befinden sich 2 Oeffnungen, von denen die untere i während der Operation mit einer Thonplatte verschlossene, zum Ausräumen des Rückstandes dient, während die obere mit dem horizontal eingefügten und rechtwickelig auch abwärts fortgesetzten, als Vorlage dienenden Hals h g e verbunden ist, dessen senkrechter Theil als Verdichtungsapparat benutzt wird. Die Oeffnung g dient zum Eintragen des mit Kohle vermischten Erzes und ist während der Destillation ebenfalls mit einer Thonplatte verschlossen.

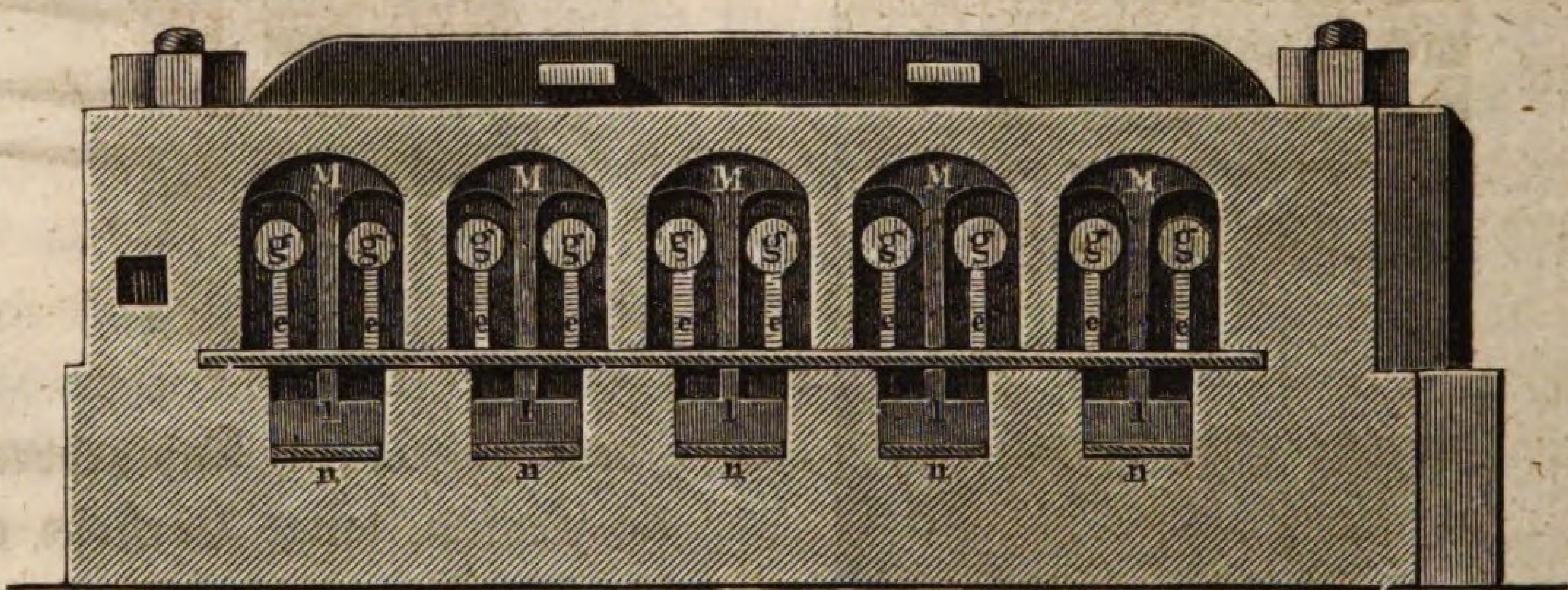


Fig 27 A.

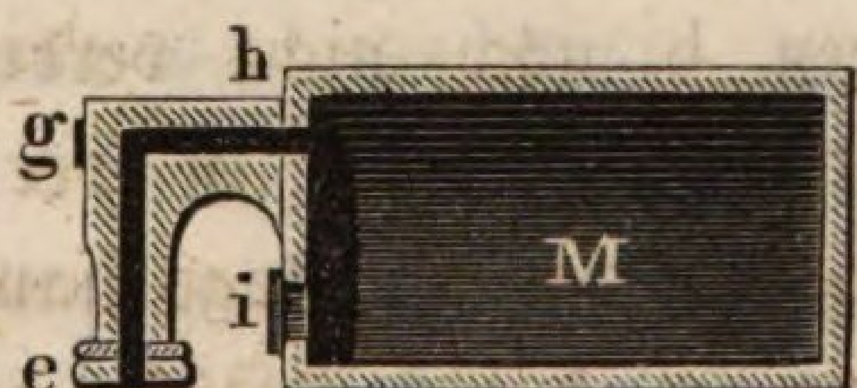


Fig. 27 B.

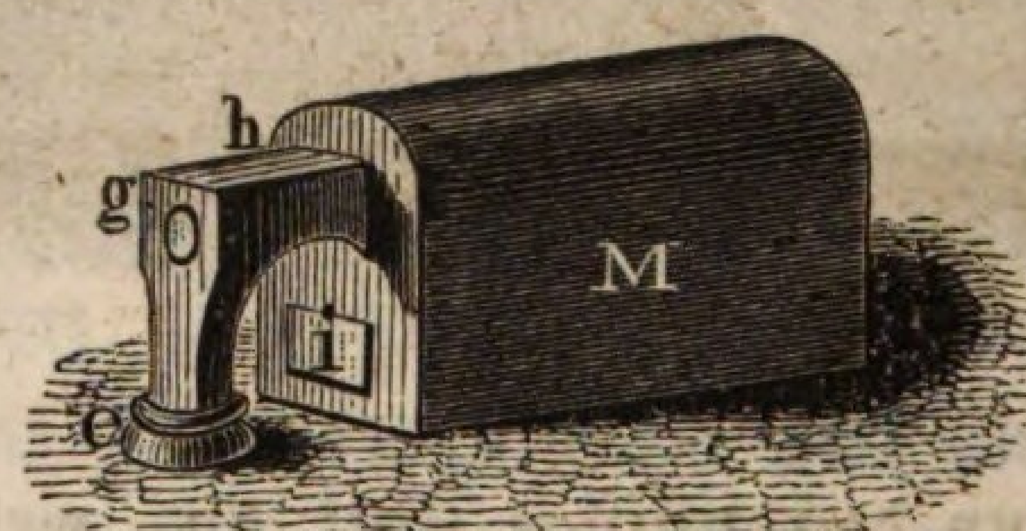


Fig. 27 C.

Der Ofen, in welchem die Erhitzung der Muffeln erfolgt, erinnert an eine Art Glasofen, indem die Muffeln in 2 Reihen, im Ganzen 10 oder 20, auf Bänken, wie die Glashäfen von der Flamme umspielt werden. Gewöhnlich sind die Oefen (siehe Fig. 27 A) länglich viereckig und für 8 größere und 12 kleinere Muffeln eingerichtet, so daß in diesen zwei Reihen, an jeder Seite des Ofens 10 stehen.

Zwischen den beiden Reihen befindet sich eine Steinkohlenfeuerung,

deren Flamme durch im Ofengewölbe angebrachte Züge geregelt wird und die Muffeln allmählig bis zum Weißglühen erhitzt. Der Hals der Retorte ragt aus dem Ofen in vorn angebrachte, gemauerte, während der Operation mit eisernen Thüren verschlossene Kammern. Sobald nun das Gemenge von geröstetem Galmei (je 2 Muffeln mit 66 Pfd. Erz) und kleinen Steinkohlen, beide in etwa erbsengroßen Stücken zu gleichen Massen, dem Raume nach, oder 3 Gewichtstheile des ersteren und 1 Gewichtstheil der letzteren in die Muffel getragen worden sind, tritt in kurzer Zeit Reduction und Bildung von Zinkdämpfen ein, von denen im Anfange ein Theil zu Zinkoxyd verbrennt. Später verdichtet sich das Zink vollständiger in dem nach abwärts gestellten Theile der Vorlage g e; aber erst nach 6—8 Stunden ist die Destillation in voller Wirksamkeit. Unter gleichzeitiger Bildung von Kohlenoxydgas, geht die Reduction der Erze fortwährend von Statten und ebenso die Verdichtung der Zinkdämpfe in den Vorlagen, aus denen dasselbe in die Tropflöcher l... (Fig. 27 A) tröpfelt, deren Sohlen mit eisernen Platten n versehen sind, ringsum einen aufwärts gebogenen Rand haben. In diesen Tropflöchern l der ausgesparten Räume erstarrt nun das Zink zu einer unregelmäßigen Masse, dem sogenannten Tropfzink oder Werkzink. Die ganze Operation dauert 24 Stunden, wonach man die Muffeln nicht entleert, sondern durch die zweite in die Vorlage angebrachte Oeffnung, mittelst schmaler eiserner Schaufeln, wieder eine neue Beschickung einträgt, diese abtreibt und dann erst den verschlackten zusammengesinterten Rückstand, (hauptsächlich Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxydul, Zinkoxyd und dem kohlensauren Zinkoxyd beigemengtes unvollkommen zersetztes Kieselzinkerz) aus der unteren Oeffnung zieht. Ein Theil, etwa 2—4%, Zink verbrennen zu Zinkoxyd. War der Galmei cadmiumhaltig, so sind die ersten Portionen des übergehenden Metalls reich an Cadmium, so wie auch dann zuerst braunes Cadmiumoxyd in dem Behälter sich ansetzt, da Cadmium flüchtiger ist, als Zink. — Der calcinirte Galmei giebt ungefähr 40% Zink. Die Rosteinrichtung dieser Oefen ist in neuester Zeit verbessert worden, indem man Luft über den Rost zuführt, wodurch wegen vollständiger Verbrennung eine Ersparung von 10% Brennmaterial erzielt ist. — Auch hat man Steinkohlengasfeuerung angewandt, wobei 20—25% Brennmaterial erspart werden sollen, aber diese Einrichtung ist wegen zu rascher Zerstörung der Oefen wieder beseitigt worden.

Das Brennen des Galmeis geschieht in Flammenöfen mit horizontalem Heerd von etwa 9 Fuß Länge und 5½ Fuß Breite; 30 Centner Galmei bedürfen zum Brennen etwa 15 Scheffel Steinkohlen und 6 Stunden Zeit.

In England bedient man sich, anstatt der Retorten, Tiegel (s. Fig. 28), welche in ihrem Boden eine eingefügte Röhre r zur Ableitung der Zink-

dämpfe und des Kohlenoxydgases eingefügt enthalten. Die Tiegel, in denen häufig ein Gemenge von Galmei mit gerösteter Zinkblende nebst Kohle, oder Galmeierz mit letzterer allein erhitzt wird, haben etwa 4 Fuß Höhe und sind durch einen Deckel verschließbar. Die Oefen, (siehe Fig. 28) in denen

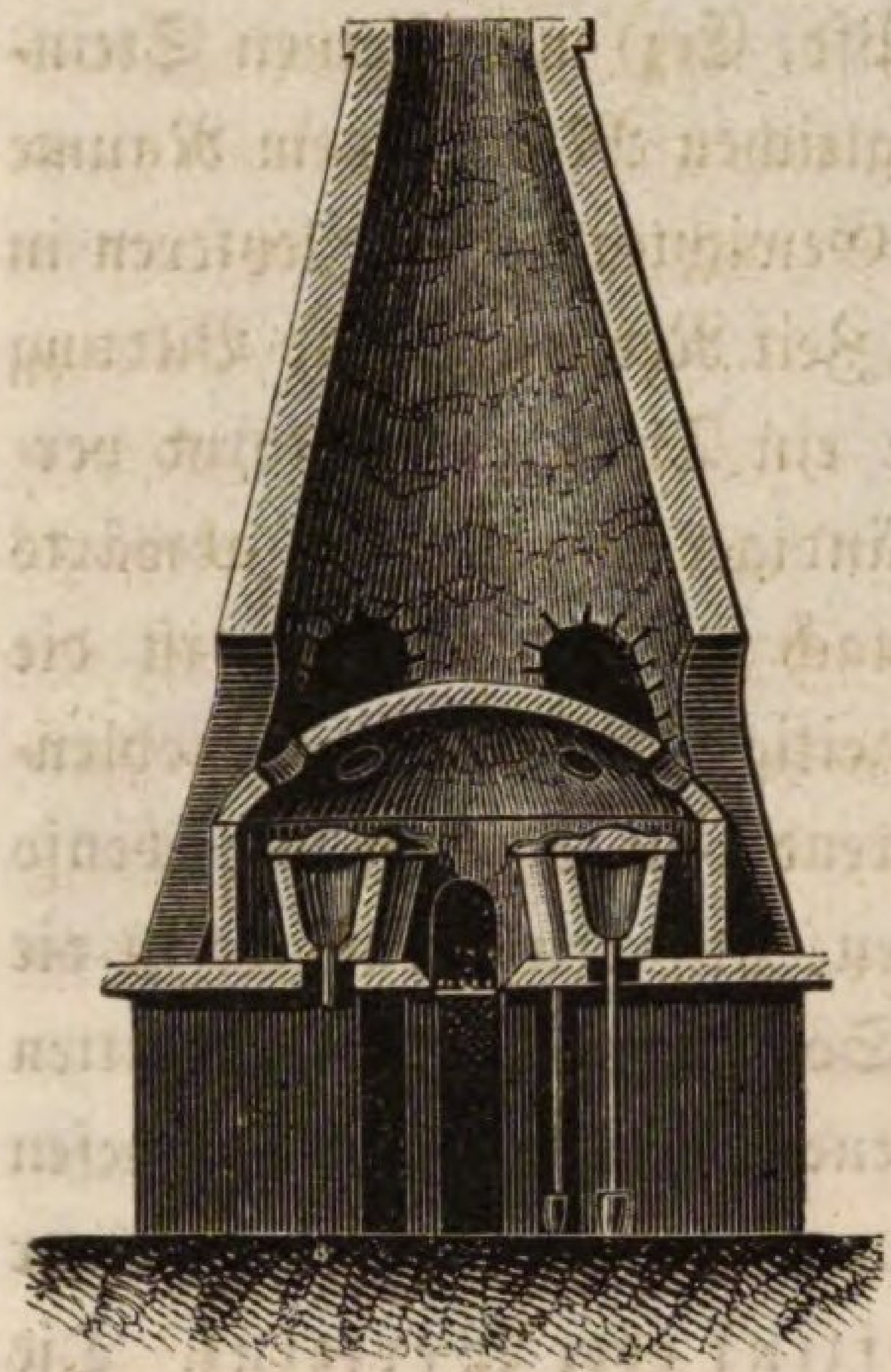


Fig. 28.

sie erhitzt werden, haben große Aehnlichkeit mit den Glasöfen. Gewöhnlich bringt man 6—8 Tiegel in einen Ofen, welche auf erhabenen Bänken in einem Kranz um die Feuerung F gestellt werden, die etwas tiefer liegt, als die Sohle des Ofens. Die Erze werden durch die im Ofengewölbe angebrachten Oeffnungen eingetragen und dann auf die Tiegel gut passende Deckel mit Thon aufgekittet. Der in der Mitte der Tiegel durchlöcherte Boden ist während des Eintragens mit einem Holzpflock verschlossen, welcher beim Erhitzen bald verkohlt wird und die Zinkdämpfe durchläßt, aber das Ausfallen der Beschickung verhindert. Die Zinkdämpfe werden nun in dem mit der Oeffnung verbundenen Ansatzrohr verdichtet, und das dadurch gebildete flüssige Zink tröpfelt aus dem Rohr in untergestellte mit Wasser gefüllte Gefäße g und bildet dann ebenfalls Tropf- oder Werkzink.

Zu Bristol, Birmingham und Sheffield wird der von der bleibrechenden Blende abgeschiedene Galmei in 10 Fuß langen und 7 Fuß breiten Flammenöfen mit 18 Fuß hoher Feuerbrücke gebrannt und mit einem gleichen Volumen magerer Steinkohlen beschickt, oder es wird, wie erwähnt, der gebrannte Galmei auch zuvor mit gerösteter Zinkblende zu gleichen Theilen vermischt. Innerhalb 14 Tagen sollen 5 Destillationen vollendet sein, wobei auf 6—10 Tonnen Galmei (à 19,73 Centner) 22—24 Tonnen Steinkohlen verbraucht und etwa 2 Tonnen Zink erhalten werden. Das Ausbringen beträgt 25—40% vom Gewicht des Galmei.

Die Zinkgewinnung aus Blende bietet Schwierigkeiten dar, indem die Umwandlung des Schwefelzinks in Oxyd durch Rösten nur unvollständig und langsam vor sich geht; dennoch wird auch dieses Erz häufig verwendet und zwar giebt es zum Zugutemachen 2 Wege; auf dem einen röstet man die Blende und führt sie in den Zustand des Oxyds über, wobei man wie beim Galmei verfährt, auf dem anderen und vortheilhafteren wird die Blende direkt zu Gute gemacht. In Belgien wird die Blende mit eigener Feuerung oder durch die abgehende Flamme, in zerkleinertem Zustande abgeröstet, und die Reduction des Zinkoxyds in Oefen mit Röhren vorgenommen, wobei eine

bedeutende Menge grauer Zinkstaub erzielt wird, welcher in einem Thoncylinder, von etwa 16 Zoll Höhe, zu beiden Seiten mit einer Feuerung versehen, bei starker Rothglühhitze durch thönerne Kolben mittelst drehender Bewegung zusammengepreßt wird. Dabei vereinigen sich die einzelnen Zinkkügelchen zu flüssigem Zink, welches von Zeit zu Zeit von den Cylindern abgelassen wird. Die Beschickung beträgt dort für 24 Stunden 900 Kilogramme Blende mit etwas Galmei und 6 Hektoliter Sandkohlen, woraus, bei einem Aufwande von 6 Hektoliter fetter und magerer Steinkohlen zur Feuerung, 300 Kilogr. Zink und 40 Kilogr. grauer Zinkstaub erfolgen. In Tyrol röstet man zu Achenrain die Schlieche in Flammenöfen, bis die Bildung der schwefligen Säure nicht mehr bemerklich ist, und destillirt das Röstproduct ebenfalls aus Röhren mit Holzkohlenstücken, die man mit Kalkwasser befeuchtet, um das Anhaften der gerösteten feinen Schlieche zu vermitteln und die Schwefelsäure des Zinkvitriols zu binden. Das Ausbringen ist jedoch ein sehr unvollständiges, da von den in der Blende vorhandenen 67% Zink nur 24 gewonnen werden.

Zu Stolberg bei Aachen, wird Blende im Flammenofen geröstet und in Muffeln verarbeitet, zu Berge-Borbeck in Westphalen wird nassauische Zinkblende theils in Röhren, theils in Muffeln verarbeitet, von denen letztere ein besseres Ausbringen liefern. Man verarbeitet dort in 24 Stunden 450—460 Pfd. Blende in einem Ofen.

In England, namentlich in Süd-Wales werden aus Blende etwa 30—40000 Pfd. Zink erzeugt. Die Zinkblende wird nach dem Pochen und Waschen auf dem Heerde eines Flammenofens unter stetem Umwenden 10—12 Stunden geröstet. Man verbraucht hierzu den vierfachen Betrag an Steinkohlen, aber erleidet einen Gewichtsverlust von 20%. Beim Zusammenschmelzen mengt man 1/2 geröstete Blende, 1/2 gerösteten Galmei und 1 Thl. Kohlen dem Raume nach. Das Ausbringen beträgt meistens 30%. Auch hat man zum Rösten Gefäßöfen angewendet und die entwickelte schweflige Säure zur Darstellung der englischen Schwefelsäure benutzt. Im Canton Graubünten werden die zuvor mit 25 Theilen gelöschtem Kalk zu einem zähen Brei angemachten, in Kuchen geformten und dann pulverisirten Schlieche in als Nebenöfen, bei den nach schlesischer Art eingerichteten Destillationsöfen, angebauten Flammenöfen geröstet. Man gewinnt von 300 Pfd. gerösteter Blende durch eine Destillation aus 12 Muffeln 130—140 Pfd. Werkzink oder 43—46%.

Die Zinkgewinnung in Schachtöfen hat sehr viele Schwierigkeiten gefunden, obgleich es nicht an Vorschlägen gefehlt hat. So z. B. soll zum gänzlichen Entschwefeln der Blende, um das Zink direct zu Gute zu machen, eine hinreichende Menge Eisenerz zugesetzt und als Zusatz gebrannter Kalk

angewendet werden. Enthalten die zuzuschlagenden Eisenerze Wasser und Kohlensäure, so müssen diese durch Rösten zuvor entfernt sein. Giebt das Eisenerz Veranlassung zur Bildung einer zu großen Menge von oxydirenden Substanzen, so muß die Blende direct mit Schmiedeeisen oder Roheisen zu Gute gemacht werden.

Am Unterharz werden blendereiche Bleierze im Schachtofen verschmolzen und Zink wird als Nebenproduct gewonnen; die dort angewandten Bleischachtöfen enthalten einen sogenannten Zinkstuhl, welcher aus einer Schieferplatte besteht, der in der Stirnwand des Schachtes befestigt, etwa 8 Zoll in den Ofen hineinragt und gegen einen in der Mauer angebrachten Kanal schwach geneigt ist. Auf diese Thonschieferplatte wird Kohlenklein aufgelegt, nachdem dieselbe mit Lehm überzogen ist. Das in der Beschickung enthaltene Zinkoxyd wird im Schmelzraum reducirt, liefert Zinkdämpfe, von denen der größte Theil an der Gicht verbrennt und den Ofenbruch (unreines Zinkoxyd) giebt, während man eine geringe Menge im Schachte selbst durch den Zinkstuhl verdichtet, von welchem das flüssige Zink in dem erwähnten Kanal sich ansammelnd, von Zeit zu Zeit abgelassen wird. Das stark mit Blei verunreinigte Zink wird in eisernen Kellen über Kohlenfeuer umgeschmolzen, einige Zeit ruhig stehen gelassen und alsdann das specifisch leichtere Zink von dem schwereren Blei in eiserne Formen abgegossen. Man producirt dort jährlich 140 — 145 Centner Zink (à Centner 100 Pfund).

Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Rohzink (Werkzink oder Tropfzink) wird in eisernen Kesseln, welche mit Lehm ausgeschmiert sind, oder in Flammenöfen umgeschmolzen, wobei sich die Verunreinigungen an der Oberfläche sammeln und so leicht beseitigt werden können, wonach das flüssige Metall durch Gießen in Formen von dicken Platten gebracht wird, die das Kaufzink darstellen. Bei diesem Umschmelzen ist jede Steigerung zu vermeiden, und namentlich muß es bei möglichst niederer Temperatur geschehen, wenn das Zink gewalzt werden soll. Das im Handel vorkommende Zink ist nie ganz rein und enthält bis zu 2% fremde Metalle, Arsen, Schwefelblei und Kohlensplitter. Durch nochmalige Destillation wird es von dem größten Theile der Verunreinigungen befreit, besonders wenn man den zuerst übergehenden Theil, welcher Cadmium und Arsen enthält, beseitigt, und wenn man die Destillation nicht bis zur Verflüchtigung der ganzen Menge des Zinks fortsetzt. Die Destillation wird aus irdenen oder graphitenen Retorten bei lebhafter Rothglühhitze ausgeführt. Der Hals der Retorte muß dabei möglichst perpendiculär herabhängen. Die sich etwa dabei in dem Halse ansetzenden Metallklumpen müssen fortwährend mittelst eines Eisendraths losgestoßen werden. Bei Anwendung eines Windofens

soll man auf diese Weise 4 Pfd. Zink in 2—3 Stunden destilliren können und daraus $3^1/_2$—$3^3/_4$ Pfd. reines Product erhalten.

Vollkommen reines Zinkmetall kann jedoch nur dargestellt werden, indem man reines Zinkoxyd mit Kohle in einer Retorte oder einem ähnlichen Destillirapparat der Destillation unterwirft. Ein österreichisches käufliches Zink zeigte sich z. B. aus 98,76 Zink, 0,91 Blei, 0,16 Cadmium, 0,17 Eisen bestehend. Hinsichtlich des Arsengehalts mag bemerkt werden, daß französisches 0,00426 Grm. Arsen, schlesisches Zink 0,00079 Grm., Zink vom Altenberge 0,00062 Grm. Arsen enthielt.

(Die Prüfung des Zinks siehe unter „Zinkoxyd").

Anwendung.

Das Zink wird theils in zolldicken Platten, theils als gewalztes starkes Blech in den Handel gebracht und zu verschiedenen Zwecken benutzt. Die Zinkplatten werden für letzteren Zweck in Anwärmeöfen, von ähnlicher Einrichtung wie die für Eisenblech, bei gelinder Wärme erhitzt, bis auf die Platte getröpfeltes Wasser sich längs der Oberfläche bewegt und verdampft. Die Walzen müssen eine Temperatur von 100° haben. — Binnen 12 Stunden sollen 12—14 Ctr. große Platten, 6 Fuß lang, 2 Fuß breit, von denen 10—11 einen Ctr. wiegen, dagegen 20—25 Ctr. Platten von 3 Fuß Länge, 2 Fuß Breite, von 14—15 auf einen Ctr. gehen, geliefert werden. Nach dem Walzen werden die Bleche nochmals in einen Anwärmeofen gebracht und sodann beschnitten. Das Zink dient bekanntlich zum Dachdecken, zu Badewannen, Wassergefäßen von verschiedenen Gestalten, auch mit Lack überzogen, zu Rinnen und Wasserröhren, zum Zeugdruck, zur Entwickelung von Wasserstoffgas, zur Herstellung galvanischer Apparate, zur Bereitung von reinem Zinkvitriol 2c.

Ferner wird das Kaufzink, wie aus früher Gesagtem hervorgeht, namentlich zur Fabrikation einer Anzahl von Legirungen, wie zu Messing, Bronze, Neusilber, ferner zur Verfertigung architektonischer Glieder und anderer gegossener Verzierungen verwendet. Es ist namentlich das Zink ein herrliches Schutzmittel gegen zu rasche Oxydation des Eisens, weshalb man Eisenblech und Eisendraht, namentlich Telegraphendraht, wohl mit einem Zinküberzug oder einer Legirung von Zink und Eisen (galvanisirtes Eisen) zu versehen pflegt, welches man bis jetzt noch immer am besten auf mechanischem Wege erreicht, indem man die Eisengegenstände, nachdem sie mit Fett überstrichen sind, in geschmolzenes Zink eintaucht.

In Frankreich verzinkte man den Eisendraht für die Telegraphenleitungen auf folgende Weise. Der aus Heerdfrischeisen fabricirte Draht wird mit Salzsäure abgebeizt und bundweise in einen Kessel von Eisenblech

gelegt, welcher 700—800 Kilogramm geschmolzenes Zink enthält, wobei jedoch ein bedeutender Verlust an Zink erlitten wird. Es ist daher in neuerer Zeit ein verbessertes Verfahren eingeführt worden, welches darin besteht, daß man den Draht sehr rasch durch einen gußeisernen Tiegel gehen läßt, welcher je nach der Stärke des Drahts 20—50⁰ Kilogramme geschmolzenes Zink enthält, und dann mittelst Durchziehen des Drahtes durch ein Zieheisen das überschüssige Zink entfernt. Der Draht wird zuerst mit verdünnter Schwefelsäure abgebeizt, dann durch ein Salzsäurebad gezogen und naß in das geschmolzene Zink geführt, welches unbedeckt bleibt. Das Hindurchziehen desselben, durch das Salzsäurebad, geschieht mittelst Haspeln, die durch eine Dampfmaschine bewegt werden. Das Durchführen des Drahtes durch das geschmolzene Zink geschieht mittelst einer Gabel, und eine Zange leitet ihn dann auf eine Scheibe, auf die er aufgewickelt wird und von wo er nachher zum Ziehen gelangt. Auf diese Weise lassen sich sogar Drähte von $^1/_{10}$ Millimeter Durchmesser sehr gleichmäßig verzinken, ohne daß sie ihre Biegsamkeit verlieren. Auf ähnliche Weise läßt sich der Eisendraht auch verzinnen (siehe dieses).

Um die Dicke einer Verzinkung auf Eisen zu schätzen, ist jüngstens ein einfaches Verfahren empfohlen worden, welches sich auf das Verhalten von metallischem Zink und Eisen gegen eine verdünnte Kupfervitriollösung gründet. Taucht man nämlich eine verzinkte Eisenfläche zeitweise in jene Lösung und wischt den dadurch erhaltenen sammetschwarzen Beschlag jeder Zeit ab, so erkennt man den Zeitpunkt, wo alles Zink aufgelöst ist und das Eisen bloß liegt, leicht daran, daß der schwarze Beschlag nach dem Eintauchen nicht wieder erscheint, sondern dafür die rothe Farbe des Kupfers, welches sich auf Eisen niedergeschlagen hat, bemerkbar wird. Ein Stück englischen Telegraphendrahts wurde etwa 1 Zoll tief in eine Lösung, von 1 Thl. Kupfervitriol in 12 Thl. Wasser getaucht, 10 Secunden darin gelassen, nach dem Herausnehmen abgewischt und abermals wiederholt eingetaucht, so daß dieser verzinkte Draht 26 solcher Eintauchungen aushielt. Bei einer solchen Stärke kamen, wie die Untersuchung ergab, auf 1 Quadratfuß Drahtoberfläche 16,261 Gramme Zink. — Ein Drahtmuster, welches nur 3,847 Gramm Zink auf 1 Quadratfuß Drahtoberfläche enthielt, konnte 3 Eintauchungen erleiden, ein anderes mit 4,341 Grammen Zink ertrug 4 Eintauchungen. Die Wiederholung des Versuchs mit einer und derselben Drahtsorte gab stets die gleiche Zahl von Eintauchungen (Pettenkofer). Diese Prüfungsmethode soll mehrfach in die Praxis übergegangen sein.

Auf galvanischem Wege gelingt bekanntlich das Verzinken des Drahts nicht gut, da das Zink dem Eisen nicht gehörig anhaftet.

Besonders erwähnenswerth ist vor Allem die Anwendung des Zinks

zu Gußwaaren (Zinkguß), da sich das Metall namentlich als witterungsbeständig, so wie für Reinheit und Schärfe des Gußes als geeignet bewährt hat. Große Zinkstücke werden in Sandformen gegossen, kleinere Gegenstände in Metallformen von Bronze oder Gußeisen, billiger von Zink, welche letztere im Innern mit Graphit überzogen werden, welches nach einem öftern Gebrauch, wo sich eine sehr dünne Oxydhaut gebildet hat, jedoch unnöthig ist. Solche kleinen Gegenstände werden gewöhnlich in verschiedenen Stücken gegossen, und diese durch Löthen mittelst Zinn und Blei zusammengefügt. Um den Zinkgußstücken verschiedenartiges Ansehen der Bronze zu geben, bronzirt man sie auf die gewöhnliche Weise, nachdem die Oberfläche der Güsse auf galvanischem Wege mit Kupfer oder Messing überzogen worden ist.

Um Zinkgußgegenstände zu bronziren, beizt man sie mit verdünnter Salpetersäure blank und überstreicht sie dann mit einem Gemenge von 3 Thl. Eisenroth (Eisenoxyd), 2 Thl. Graphit und Weingeist, worauf sie nach 24 Stunden abgebeizt dunkel bronzirt erscheinen. Heller bronzirt erhält man sie durch Betupfen mit Leinwandläppchen, welche in eine Lösung von 2 Loth Salmiak, $^1/_2$ Loth Sauerkleesalz in 1 bis $1^1/_2$ Maß Essig, getaucht worden sind. (Ueber andere Methoden siehe beim Bronziren unter dem Artikel „Kupfer").

Um recht intensiv schwarz erscheinende Schriftzüge auf Zink zu erzeugen, tauche man dasselbe, mittelst verdünnter Salzsäure und Sand blank gescheuert, in eine Lösung von 2 Thl. krystallisirtem salpetersaurem Kupferoxyd und 3 Thl. krystallisirtem Kupferchlorid in 64 Thl. destillirten Wassers, welchem 8 Thl. Salzsäure von 1,1 spec. Gew. zugesetzt wurden. Nach dem Eintauchen spüle man rasch mit Wasser ab und lasse trocknen.

Zum sog. Hochätzen des Zinks bedarf es nur, daß dasselbe mit jener Flüssigkeit beschrieben und getrocknet in verdünnte Salpetersäure (1 Thl. von 1,2 spec. Gew. mit 8 Thl. Wasser) 1 — 3 Stunden eingelegt wird.

Was schließlich die Production und den Verbrauch anbetrifft, so soll die erstere sich auf etwa 640000 Ctr. schätzen lassen, wovon 400000 Ctr. auf Schlesien, 120000 Ctr. auf Belgien, 90000 auf Polen, Krakau und Deutschland und 30000 auf England kommen. Der Verbrauch beläuft sich auf 600000 Ctr. Nach einer andern Schätzung wurden im Jahre 1855 60,995 Tonnen Zink erzeugt, davon am Altenberge 18,000 Tonnen, zu Corphalie und Nouvelle-Montagne 4,800 Tonnen, Stolberg 5,400 T., Schlesien 27,795 T., England 1,500 T., Polen 2,000 T., Amerika 1,500 T.

Der Verbrauch belief sich hingegen auf 68,265; davon kamen auf Frankreich 27,000 T., England 16,115 T., Amerika 9,650 T., Belgien und Holland 3,750 T., Deutschland 9,200 T., Schweden und Dänemark 1,250 T., Rußland unbekannt; Indien und China 1,300. — In der Provinz Lüttich wurden im Jahre 1856 in

18 Hütten 33,747 Tonnen Rohzink mit einem Geldwerthe von 23,562,180 Francs erzeugt.

An Rohzink wurden 8,853,192 und an Zinkblech 8,025,565 Kilogramm, nach den verschiedensten Ländern aller Welttheile ausgeführt.

Verbindungen des Zinks.

Obgleich die Verwandtschaft des Zinks zum Sauerstoff sehr bedeutend ist, so wird es bei gewöhnlicher Temperatur, in feuchter Luft nur sehr oberflächlich oxydirt, wobei es sich mit einer grauen, dünnen Schicht eines Körpers überzieht, welcher von Einigen für Unteroxyd, von Anderen für ein Gemenge des Metalls mit Zinkoxyd gehalten wird. Eine andere fragliche Oxydationsstufe ist das Zinküberoxyd, welches durch Behandeln des Zinkoxydshydrats mit Wasserstoffüberoxyd erhalten werden soll. Die einzige gehörig bekannte Verbindung des Zinks mit Sauerstoff ist das Zinkoxyd.

Zinkoxyd (ZnO in 100 Thl. 80,26 Zink, 19,74 Sauerstoff) findet sich in der Natur als Rothzinkerz mit Manganoxyd verunreinigt und bildet sich beim Verbrennen des Zinks (Zinkblumen, Zinkweiß), überhaupt da, wo oxydirte Körper auf das Metall einwirken. Es stellt ein zartes, lockeres, weißes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, welches beim Erwärmen vorübergehend gelb wird, nach dem Erkalten aber wieder die ursprüngliche weiße Farbe annimmt; jedoch verflüchtigt es sich nicht, oder wird vielmehr durch die Wärme nicht zersetzt. Es schmilzt nur schwierig und in hoher Hitze zu einem klaren Glase. Sein spec. Gew. beträgt 5,6. Es löst sich nicht in Wasser, geht aber mit demselben eine Verbindung ein und bildet dann das Zinkoxydhydrat (ZnO, HO) mit 18,16% Wassergehalt, in Form eines weißen dicken Niederschlages, welcher selbst krystallisirt erhalten werden kann. In Säuren und ätzenden Alkalien löst es sich leicht auf und kann daher die Stelle einer Base und einer Säure vertreten. Mit Säuren bildet es farblose Salze, welche krystallisirbar sind und sich durch einen höchst widrigen, zusammenziehenden Metallgeschmack auszeichnen. Das Zinkoxyd läßt sich sowohl auf trocknem, als auch auf nassem Wege erzeugen. Es ist bereits bei der Besprechung der Reduction des Zinks aus den Zinkerzen angeführt worden, daß ein geringer Theil des metallischen Zinks beim Ueberdestilliren zu weißem Zinkoxyd verbrennt. Hieraus geht hervor, daß das Zinkoxyd sich durch Erhitzen des Metalls bei Zutritt der Luft erhalten läßt. Wird dies in einem Tiegel vorgenommen, so oxydirt sich das Metall unter Verbrennung mit bläulich-grünem hellem Lichte, und der Tiegel wird mit lockerem weißem Zinkoxyd angefüllt, welches zu entfernen ist. Von anhängendem nichtoxydirtem Zink befreit man das Zinkoxyd durch Reiben

und Schlämmen mit Wasser. Wegen des wolligen Ansehens und der specifischen Leichtigkeit, der weißen zarten Flocken von Zinkoxyd, nannte man früher das auf trocknem Wege dargestellte Zinkoxyd, philosophische Wolle, d. h. chemische Wolle. Das bei der Darstellung des käuflichen Zinks, aus den Zinkerzen, beim Verschmelzen von Blei, Kupfer und Eisenerzen, welche zinkhaltig sind, oder von Messing, setzt sich in dem minder heißen Theile des Ofens eine große Menge unreinen Zinkoxyds ab, welches von Zeit zu Zeit ausgebrochen wird und daher den Namen Ofenbruch (Tutia oder Schwamm) führt. Dieses mit andern Oxyden verunreinigte Zinkoxyd wird zur Darstellung von Zink benutzt. Zuweilen findet man auch schön ausgebildete Krystalle von reinem Zinkoxyd darin.

Das Zinkoxyd läßt sich demnach als Nebenproduct auf den Zinkhütten gewinnen, wird aber in neuerer Zeit in sehr bedeutender Menge durch Verbrennen des Zinks dargestellt und als Zinkweiß in den Handel gebracht. Das Zink wird zu dem Ende in Retorten aus Glashäfenmasse gelegt, welche denen der Leuchtgasfabriken sehr ähnlich und mit einer Oeffnung versehen sind, durch welche sie beschickt werden und wodurch die Zinkdämpfe entweichen. Die Retorten liegen zu 8—10 in 2 rückwärts zusammenstoßenden Reihen in einem Flammenofen. Sobald sie bis zum Weißglühen erhitzt worden sind, werden einige Zinktafeln in eine Retorte gebracht, welche sich in Dämpfe verwandeln, die durch die Oeffnung der Retorte entweichen, und sogleich nach ihrem Austritt aus der Retorte einen bis auf 300° erhitzten Luftstrom treffen, durch welchen das Zink verbrannt und in Zinkoxyd verwandelt wird. Dieses wird in Folge seines lockeren Zustandes durch den Luftstrom fortgerissen und in Kammern geführt, in denen es sich allmählig absetzt; das so erhaltene Zinkoxyd ist von weißer Farbe und kann sofort für technische Zwecke verbraucht werden (siehe Anwendung).

Die Darstellung des Zinkoxyds aus kohlensaurem Zinkoxyd wird durch einfaches Glühen desselben erzielt, bis keine Spur Kohlensäure mehr in demselben rückständig ist und eine untersuchte Probe mit Säure übergossen, nicht mehr aufbraust.

Um das hierfür erforderliche kohlensaure Zinkoxyd zu erhalten, wird schwefelsaures Zinkoxyd (Zinkvitriol) mit kohlensaurem Natron zersetzt; das dadurch erhaltene kohlensaure Zinkoxydhydrat, wie oben angegeben, geglüht.

Neuerdings wird aus dem im Staate New-Jersey, in Nordamerika, vorkommenden, mit Franklinit gemengten Rothzinkerz, in großem Maßstabe Zinkweiß dargestellt; das Erz wird zu dem Ende gepocht zwischen gußeisernen Walzen zerquetscht und dann mit Kohle gemischt, in großen muffelartigen Oefen geglüht. Die dabei entweichenden Zinkdämpfe werden in Röhren geleitet,

in welche zugleich Luft eintritt, deren Sauerstoff das Zink zu Zinkoxyd oxydirt. Die Röhren stehen mit einem Ventilator in Verbindung, welcher einerseits die Dämpfe und die Luft in dieselben einzieht, und andererseits die mit Zinkweiß gemischte Luft nach einem anderen Theile des Gebäudes treibt, wo sie genügend abgekühlt, durch aufgehängte baumwollene Säcke strömt, in denen das Zinkweiß zurückbleibt. Letzteres wird entweder trocken in Fässern oder mit Leinöl angerieben, in den Handel gebracht; trocken ist es vollkommen weiß, aber mit Leinöl gemischt zeigt es eine grünliche Farbe, welche man dadurch zu vermeiden glaubt, daß man das Oxyd bis zun gelindem Rothglühen erhitzt und dann zur vollständigen Oxydation einen Luftstrom darüber leitet. Der Rückstand in den Muffeln besteht hauptsächlich aus Eisenoxyd, Mangan- und Zinkoxyd und wird auf Roheisen zu Gute gemacht.

Prüfung des Zinks und Zinkoxyds.

Das Zinkoxyd muß ein lockeres weißes Pulver darstellen, welches mit Wasser angerührt, demselben keine alkalische Reaction ertheilt. Das abfiltrirte Wasser darf durch Lösungen von Barytsalz und Silbersalz nicht sehr getrübt werden. Es muß sich in Salpetersäure und Salzsäure vollständig, und zwar ohne Entwickelung von Kohlensäure und Stickoxydgas auflösen. Die Auflösung darf durch Chlorbarium und salpetersaures Silberoxyd höchstens nur wenig getrübt werden. In der mit Salzsäure bereiteten Lösung darf Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag hervorbringen, (Kupfer-, Blei-Cadmiumoxyd) ꝛc. Schwefelsäure darf keine weiße Trübung erzeugen (Bleioxyd). Blutlaugensalz darf in hinreichender Menge hinzugesetzt, nur einen rein weißen, nicht bläulichen Niederschlag hervorbringen und Schwefelcyankalium darf die Lösung nicht roth färben; ist dies der Fall und fällt ersteres bläulich, so ist Eisenoxyd vorhanden, und dieses ist die häufigste, zu mehren technischen Verwendungen schädlichste Beimengung, welche sich auch schon dadurch entdecken läßt, daß man der Lösung in verdünnter Salzsäure einen Ueberschuß von Aetzammoniak hinzusetzt, wodurch bei Gegenwart von Eisen braune Flocken entstehen. Schwefelammonium darf eine Zinklösung nur weiß fällen, und ist das Zink dadurch niedergeschlagen, so wird eine etwaige Beimengung von Kalk oder Kreide in der mit Salzsäure angesäuerten und erwärmten Lösung durch Kleesäure und Ammoniak entdeckt, Talkerde durch phosphorsaures Natron nachgewiesen; etwa beigemengtes Barytpulver, Gyps oder Thon werden sich in verdünnter Salzsäure nicht lösen. — Bei metallischem Zink ist in ähnlicher Weise, namentlich auf die oben erwähnten metallischen Verunreinigungen Rücksicht zu nehmen. Soll es zur Erzeugung von Wasserstoffgas benutzt werden, so

hat man vorzugsweise auf einen Arsengehalt nach der unter „Wasserstoffgas“ angegebenen Methode zu prüfen.

Erkennung und Bestimmung des Zinks.

Die Zinkverbindungen werden beim Erhitzen vor dem Löthrohr citronengelb, erhalten aber beim Erkalten ihre weiße Farbe wieder. Es giebt sich dabei ein eigenthümliches blendendes Licht zu erkennen, und die geglühte Verbindung leuchtet nachher noch einige Zeit im Dunkeln. Wird eine Zinkoxydverbindung mit Soda gemengt und der inneren Löthrohrflamme ausgesetzt, so beschlägt sich die Kohle mit einem gelben Anflug von Zinkoxyd, welches sich, wie angegeben, verhält. Mit salpetersaurer Kobaltlösung benetzt und in der Löthrohrflamme erhitzt, wird die Zinkverbindung schön grün gefärbt. Diese Erkennungsmittel gelten auch für das im Handel vorkommende Zinkweiß, welches, wie bei der Prüfung erwähnt, sich ohne Aufbrausen in Salzsäure und ebenfalls ohne Rückstand in Aetznatronlauge lösen muß. Aus seinen Lösungen wird das Zink durch Kali, Natron und Ammoniak als Zinkoxydhydrat, in Form eines weißen gallertartigen Niederschlags gefällt, der von einem Ueberschuß der Fällungsmittel leicht und vollständig gelöst wird. Kohlensaures Natron fällt basisch-kohlensaures Zinkoxyd, welches im Ueberschuß des Fällungsmittels unlöslich ist. Ammoniaksalze verhindern die Entstehung dieses Niederschlags oder lösen denselben, wenn er schon gebildet ist, wieder auf. Kohlensaures Ammoniak bewirkt ebendenselben Niederschlag. Schwefelammonium fällt weiß aus neutralen Lösungen, und der Niederschlag wird weder von überschüssigem Schwefelammonium, noch von Kali oder Ammoniak gelöst. Von Säuren wird er leicht aufgenommen. Schwefelwasserstoff fällt aus neutralen und alkalischen Lösungen ebenfalls weiß.

Hinsichtlich des Probirens der Zinkerze auf trocknem Wege mag erwähnt werden, daß 8—25 Loth Probirgut mit 20—25$^0/_0$ Kohlenpulver in einer thönernen Retorte der Weißgluth ausgesetzt werden. Blende muß man zuvor rösten und dann noch mit etwas schwarzem Fluß beschicken. Bei Anwendung von Kieselerde schlägt man $^1/_4$—$^1/_2$ Gewicht Potasche oder calcinirte Soda hinzu. Der Retortenhals wird mittelst eines Korkes mit einer langen Glasröhre verbunden, welche man mit Wasser abkühlt. Entweichen keine brennbaren Gase mehr, so zerschlägt man die Retorte, behandelt den ganzen Inhalt mit Salpetersäure, verdampft die Lösung zur Trockne und berechnet das erhaltene Zinkoxyd auf metallisches Zink (100 Zinkoxyd = 80,13 Zink).

Auf nassem Wege bringt man das Zink in eine ammoniakalische Lösung

und fällt es als Schwefelzink durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium. Sind andere Metalle vorhanden, so müssen diese vorher entfernt werden.

Aus dem Zinkspath läßt sich der Zinkgehalt ermitteln, indem man denselben glüht und das Zinkoxyd durch anderthalb-kohlensaures Ammoniak mit Aetzammoniak gemischt, auszieht. — Blende wird vor der Behandlung mit ammoniakalischer Flüssigkeit geröstet.

Nach Schaffner löst man zur volumetrischen Bestimmung des Zinks in Zinkerzen (einem auf der Hütte von Moresnet, im Altenberg'schen, befolgten Verfahren zufolge) 1 Gramm des Zinkerzes in Königswasser, neutralisirt mit Ammoniak und fügt dann einen Ueberschuß, einer aus 3 Thl. Ammoniak und 1 Thl. kohlensaurem Ammoniak bestehenden Mischung zu, erhitzt und filtrirt. Dem Filtrat fügt man 3 bis 4 Tropfen Eisenchlorid und dann auf reines Zink titrirte Lösung von Schwefelnatrium zu, bis das ausgeschiedene Eisenoxydhydrat durch Fällung von Schwefeleisen schwarz geworden ist. Von dem verbrauchten Schwefelnatrium ist der (durch Versuche ermittelte) Antheil abzuziehen, welcher zur Erzeugung des Schwefeleisens erforderlich ist.

Ein abgeändertes Verfahren besteht darin, daß das Zink aus ammoniakalischer Flüssigkeit mittelst einer Auflösung von Schwefelnatrium (welche mit schwefelsaurem Zinkoxyd-Kali titrirt ist) ausgefällt, und der Ueberschuß von Schwefelnatrium als Grenze der Reaction, mittelst eines mit Nitroprussidnatriumlösung getränkten Papiers ermittelt. — Das Zinkerz wird zu dem Ende in heißer Salpetersäure gelöst, nahezu mit kohlensaurem Natron neutralisirt, und in der Siedhitze, unter Zusatz von essigsaurem Natron das Eisen ausgefällt. Bei einem Mangangehalt wird die ammoniakalische Zinklösung mit weinsaurem Alkali versetzt, wodurch die Fällung des Mangans vollkommen verhindert wird. — Von dem zur Fällung verbrauchten Schwefelnatrium hat man diejenige (durch einen Controlversuch mit alkalischgemachtem Wasser vorher ermittelte) Menge abzuziehen, welche erforderlich ist, um die Färbung auf dem Reagenzpapiere hervorzubringen.

Anwendung des Zinkoxyds.

Man benutzt das Zinkoxyd in der Porzellanmalerei, in der Heilkunde, namentlich aber wird es in der neuesten Zeit unter dem Namen „Zinkweiß" vielfach als Ersatzmittel für Bleiweiß als Anstrichfarbe benutzt, zu welchem Zwecke es nach der fabrikmäßigen Darstellung ohne Mahlen oder Schlämmen mit Firniß verrieben werden kann. Das Zinkweiß kommt zwar etwas theurer als Bleiweiß, deckt aber besser und zwar decken 10 Gewichtstheile

Zinkweiß denselben Flächenraum, für welchen 13 Gewichtstheile Bleiweiß erforderlich sind*).

Der Zinkweißanstrich hat ferner dem Bleiweißanstrich gegenüber, das für sich, daß er auch bei schwefelwasserstoffhaltigen Ausdünstungen seine weiße Farbe behauptet. Außerdem läßt sich demselben durch Zusatz verschiedener Metallfarben jede beliebige Färbung ertheilen, durch Ultramarin blau, durch chromsaures Zinkoxyd citronengelb, durch Schwefelantimon orangegelb, durch Kobaltgrün grün.

Schwefelzink (ZnS; in 100 Thl. 66,95 Zink und 33,05 Schwefel) findet sich in der Natur als Zinkblende, läßt sich aber auf trocknem Wege durch Zusammenbringen von Schwefel und Zink nur sehr schwierig darstellen, leichter durch eine Destillation von Zinkoxyd und Schwefel, sowie beim Erhitzen von Zinkoxyd in einem Strom von Schwefelwasserstoff. Am besten erhält man dasselbe durch Reduction des schwefelsauren Zinkoxyds mittelst Kohle. Das durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium gefällte Schwefelzink ist weiß und enthält 15,7% Wasser. Durch Erhitzen wird es gelblich und diese Farbe besitzt auch das auf trocknem Wege dargestellte Schwefelzink. Die Verbindung löst sich in concentrirter Salzsäure sehr leicht auf. Die Blende wird theils auf Zink, theils zum Zinkvitriol, auch zur Darstellung von Schwefelsäure und ferner als Anstrichfarbe benutzt.

Chlorzink ($ZnCl$; in 100 Thl. 47,8 Zink, 52,2 Chlor) bildet eine weiße Krystallmasse, die bei 100° schmilzt und sich in der Rothglühhitze verflüchtigt. Es löst sich leicht in Wasser und zerfließt schon an der Luft; es löst sich leicht in Alkohol und verwandelt denselben mit der Zeit in Aether. Wasserfrei erhält man diese Verbindung, indem man Zink in Chlorgas verbrennen läßt. Es bildet sich dadurch eine butterartige Substanz, (Zinkbutter). Außerdem erhält man diese Verbindung durch Destillation eines Gemenges aus gleichen Theilen schwefelsaurem Zinkoxyd und Kochsalz und eines Gemenges aus 1 Thl. Zinkoxyd und 2 Thl. Salmiak, wobei die Vorlage gewechselt werden muß. Auch durch Erhitzen von 2 Thl. Quecksilberchlorid mit 1 Thl. gefeiltem Zink, in einer Retorte, wird es gewonnen. In wasserhaltigem Zustande erhält man es gewöhnlich durch Behandeln von Zink mit Salzsäure, daher unter den gegebenen Bedingungen als Nebenproduct bei der Wasserstoffentwicklung.

---

*) Anmerkung. Als trocknende Mittel (Siccative) für Zinkweiß-Anstrich hat man verschiedene empfohlen, z. B. 1 Thl. reines schwefelsaures und 1 Thl. essigsaures Manganoxydul, 1 Thl. Zinkvitriol werden in feiner Pulverform mit 97 Thl. Zinkweiß gemischt. — Von dieser pulverförmigen Mischung wird dem Zinkweiß ½—1% zugesetzt. Ferner kann borsaures Manganoxydul zu 4—5% auf 95—96% Zinkweiß genommen werden.

Die Anwendung bezieht sich auf die Färberei, als Reservage für Hellblau in der kalten Küpe. Ferner dient es als Bad, um gewisse organische Substanzen längere Zeit auf einer bestimmten Temperatur zu erhalten; mit Tischlerleim gemischt zur Fabrikation von Vogelleim, für sich als Fäulniß widriges Mittel, zur Erhaltung des Holzes, zum Abformen anatomischer Präparate, zum Löthen des Zinks. Ferner ist es zum Läutern des Rüböls anstatt der Schwefelsäure empfohlen worden. Auch war basisches Chlorzink als plastische Masse empfohlen, jedoch haben Versuche gelehrt, daß dasselbe nicht bildsam genug ist, um als Kitt Anwendung finden zu können, dagegen sollen 2 Maß Zinkweiß mit 3 Maß Chlorzinklösung von 55⁰ B. eine plastische Masse liefern, welche entsprechend ist. Als plastische Masse, welche die Durchscheinheit des Elfenbeins besitzt, wird folgende Mischung empfohlen: 50 Thl. Kartoffelstärke, 5 Thl. Zinkoxyd, 50 Thl. Chlorzinklösung von 55⁰ B., 1 Thl. Weinstein und 1 Thl. Salzsäure. Glatte Pappe mit einem Gemisch von Zinkweiß und Leimwasser überstrichen, nach dem Trocknen des Anstrichs mit einer Chlorzinklösung von 30⁰ B. überpinselt, liefert nach dem Trocknen eine Art Pergament, auf welches sich mit Bleistift schreiben läßt.

Das Chlorzink eignet sich auch sehr gut zum Blankbeizen des Messings, welches nicht mattirt sein soll, im Fall dasselbe nur von einer dünnen Oxydhaut überzogen ist. Man hat das Messing zu dem Ende nur in Chlorzinklösung, jedoch ohne Berührung mit einem Metall, zu kochen und dann gut abzuspülen.

Zum Anstreichen des Holzes, der Zimmerwände ꝛc. ist eine Anstrichfarbe empfohlen worden, welche aus 30 Thl. Chlorzinklösung von 55⁰ Baumé, 1 Theil Weinstein, 1 Thl. Salzsäure, 4 Thl. Kartoffelstärke und 64 Thl. Wasser besteht. — Diese Flüssigkeit wird bereitet, indem man flüssiges Chlorzink, Salzsäure und gepulverten Weinstein in einem verzinnten Kessel unter Umrühren erhitzt, bis letzterer sich aufgelöst hat; alsdann wird unter fortwährendem Umrühren unter starkem Erhitzen die Kartoffelstärke zugesetzt und so lange das Erhitzen fortgesetzt, bis das Gemisch durch das Aufquellen der Kartoffelstärke wieder flüssig geworden ist. — Der so erhaltenen Flüssigkeit wird, um sie als Anstreichfarbe zu benutzen, fein zerriebenes Zinkoxyd nebst etwas schwefelsaurem Baryt oder Kreide beigemischt.

Vermischt man eine Flüssigkeit, welche aus 50 Thl. Chlorzinklösung (55⁰ B.) 1 Thl. Weinstein und 1 Thl. Salzsäure besteht, mit einer aus 50 Gewichtstheilen Kartoffelstärke und 5 Thl. Zinkoxyd zusammengesetzten Mischung, so soll eine dem Elfenbein ähnliche durchscheinende plastische Masse erhalten werden, welche so biegsam ist, wie Holz. —

Chlorzink-Chlorammonium (NH_4 Cl, Zn Cl, HO) krystallisirt beim Verdunsten einer sehr concentrirten gemischten Lösung von Chlorzink und Chlorammonium, in wasserhaltigen Säulen, die scharf metallisch schmecken

und in feuchter Luft zerfließen. Löst man 3 Thl. Zink in concentrirter Salzsäure und setzt zu der Lösung 3 Thl. Salmiak, so erhält man das beim Löthen, beim Verzinnen und Verbleien von Kupfer und Eisen häufig angewendete Löthwasser, d. h. eine Lösung von Chlorzink-Salmiak. Diese Flüssigkeit reinigt die Oberfläche der Metalle bei gelinder Wärme sehr leicht von Oxyd und bewirkt so die Ausbreitung des flüssigen Metalles auf dem starren. Wendet man leicht flüssiges Metall mit Hülfe dieses Löthwassers bei galvanoplastischen Abformungen an, so bedingt letzteres, daß ersteres mit großer Leichtigkeit in alle Vertiefungen dringt. Sollen ferner Kupfer und Eisen mit Blei oder Zink überzogen werden, so bringt man die letzteren geschmolzen, nebst dem Löthwasser auf jene und verbreitet sie mittelst eines Strohwisches.

Unter den Zinkoxydsalzen sind hier das kohlensaure Zinkoxyd, schwefelsaure Zinkoxyd, chromsaure und salpetersaure Zinkoxyd zu erwähnen.

Neutrales kohlensaures Zinkoxyd ($ZnO\ CO_2$; in 100 Thl. 64,8 Zinkoxyd und 35,2 Kohlensäure) kommt in der Natur als Zinkspath oder edler Galmei vor und ist, wie erwähnt, das am häufigsten zur Darstellung des metallischen Zinks angewendete Erz. Auf künstlichem Wege erhält man es durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung von kohlensaurem Zinkoxydhydrat in kohlensäurehaltigem Wasser.

Kohlensaures Zinkoxyd + Zinkoxydhydrat ($ZnO, CO_2 + 2 (ZnO, HO) + HO$; in 100 Thl. 71,2 Zinkoxyd, 12,9 Kohlensäure, 15,9 Wasser) findet sich als Zinkblüthe in der Natur als häufiger Begleiter der Blende, in erdiger und derber Masse von weißer Farbe und 3,35 spec. Gew. Man erhält die Verbindung durch Fällung eines Zinkoxydsalzes durch kohlensaures Natron, welche ein weißes, lockeres, geruch- und geschmackloses, in reinem Wasser unlösliches, in kohlensaurem Wasser etwas lösliches Pulver darstellt, das durch Glühen die Kohlensäure verliert. Man benutzt es daher zur Darstellung des auf nassem Wege erhaltenen Zinkoxyds. Auch wird es anstatt Bleiweiß zur Anstrichfarbe benutzt, da es vor jenem den Vorzug hat, daß es nicht so leicht gelb wird. Es muß dann aber frei von Eisen- und Mangansalzen sein, welches letztere man leicht durch Schwefelammonium, Alkalien und vor dem Löthrohr entdeckt (siehe Mangan und übrigens die Prüfung des Zinkoxyds)*).

---

*) Anmerkung. Zu bemerken ist, daß, je nach der Stärke der Lösung, so wie nach dem Ueberschuß des Fällungsmittels das stöchiometrische Verhältniß wechselt. Wendet man z. B. concentrirte Lösungen gleicher Mischungsgewichte von kohlensaurem Natron und schwefelsaurem Zinkoxyd an, so bildet sich in der Kälte vorzugsweise die Verbindung: $2 (ZnO, CO_2) + 3 (ZnO, HO) + 4 HO$); bei verdünnten Lösungen die Verbindung:

Schwefelsaures Zinkoxyd oder Zinkvitriol (ZnO, SO_3 + 7 HO; in 100 Thl. 28,24 Zinkoxyd, 27,87 Schwefelsäure, 43,89 Wasser, in wasserfreiem Zustande: 50,32 Zinkoxyd, 49,68 Schwefelsäure). Dieses Salz findet sich als neueres Erzeugniß in der Natur, in Begleitung von Zinkblende, Kupfer- und Eisenkies, meistens nur in nadelförmigen, verschieden gehäuften Krystallen; häufiger traubig, nierenförmig, tropfsteinartig oder erdig oder als mehliger Ueberzug im Rammelsberge bei Goslar, bei Schemnitz, in Schweden, Frankreich, England u. s. w. Es ist von weißer ins Röthliche oder Graue übergehender Farbe, glasglänzend, durchsichtig bis durchscheinend und entspricht einem spec. Gew. von 2,0.

Durch Auflösen des natürlichen Zinkvitriols in Wasser erhält man denselben in farblosen, geraden rhombischen Säulen mit 7 M.-G. Wasser krystallisirt, die zusammenziehend schmecken, an der Luft verwittern, beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser schmelzen, endlich bei fortgesetztem Erhitzen alles Wasser verlieren und das trockne Salz als weiße Masse hinterlassen. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich. 100 Thl. Wasser lösen bei 10° 138,21 krystallisirtes Salz und 48,36 wasserfreies Salz; bei 30° 191,0 des erstern und 58,50 Thl. des letzteren; bei 100°, 633,6 des ersteren und 95,60 des letzteren. Mit Kohle geglüht wird, wie früher erwähnt, das schwefelsaure Zinkoxyd zu Schwefelzink reducirt.

Der Zinkvitriol wird als Nebenproduct bei der Wasserstoffentwicklung mittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure erhalten, und auf diese Weise läßt er sich auch durch Auflösen von Zinkoxyd oder Zink in verdünnter Schwefelsäure und Abdampfen der Lösung in größerem Maßstabe erhalten. Um aber den Zinkvitriol rein zu erhalten, muß die saure Lösung vor der Krystallisation mit Chlorwasser oder Chlorgas behandelt werden, um etwa vorhandenes Eisenoxydul in Oxyd umzuändern, indem man dieses dann durch Digestion der Flüssigkeit mit kohlensaurem Zinkoxyd entfernt. Etwa vorhandene Metalle, welche durch Schwefelwasserstoff aus der sauren Lösung gefällt werden, lassen sich leicht durch Behandeln derselben mit diesem Gase beseitigen. Der für technische Zwecke in den Handel kommende Zinkvitriol wird meistens als Nebenproduct beim Rösten der zinkblendehaltigen Erze, durch Rösten der Zinkblende selbst, gewonnen. Die gerösteten Erze werden noch heiß in mit Wasser gefüllten Auslaugebottichen schöpft; die Lauge wird nach dem Abklären in andere Bottiche gegossen, nochmals mit heißem, geröstetem Erz zusammengebracht und darauf zum Abklären in andere

---

ZnO, CO_2 + (2 ZnO, HO). Beim Trocknen der Niederschläge bei 100° ändert sich die Zusammensetzung. Nach Anderen bildet sich auch eine Verbindung von 2 (ZnO, CO_2) + 3 (ZnO, HO) und so fort. Ein Weiteres hierüber ist nicht am Orte.

Bottiche gezapft, in denen sich der unreine Schlamm absetzen kann. Die klare Lauge wird dann in bleiernen Pfannen abgedampft, hierauf in einen Kühlbottich zum Abklären geleitet, und endlich in hölzerne Setzfässer gebracht, in denen die Krystallisation langsam erfolgt. Nach einigen Wochen wird die Mutterlauge abgelassen, indem man die ausgeschlagenen Krystalle, in einem großen kupfernen Kessel schmelzen läßt, und abschäumt. Sobald sie auf diese Weise etwas gereinigt sind, wobei gleichzeitig ein Theil des Krystallwassers verdampft, füllt man die Masse in hölzerne Tröge, läßt sie unter Umrühren erkalten und formt dann gewöhnlich Brode daraus. Diese Brode, in denen der Zinkvitriol (oder in zerschlagenen unregelmäßigen Stücken derselben) gewöhnlich in den Handel kommt, haben ein körniges Gefüge, sind im Anfange weiß, werden aber allmählig gelb, da der auf diese Weise dargestellte Zinkvitriol gewöhnlich sehr unrein und namentlich durch Eisenvitriol verunreinigt ist, durch dessen Oxydation an der Luft bräunliche Flecke in dem Zinkvitriol erzeugt werden.

Hinsichtlich der Prüfung des Zinkvitriols kann auf das beim Zinkoxyd Gesagte verwiesen werden, will man aber das käufliche Salz auf eine einfache Weise reinigen, so können Kupfer, Cadmium &c. aus der Auflösung desselben, durch Digestion mit metallischen Zink; Eisen und Mangan durch Behandeln mit Chlor entfernt werden. Schwefelsaure Salze der Erden beseitigt man durch öfteres Umkrystallisiren, wiewohl schwefelsaure Talkerde nicht vollständig getrennt werden kann.

Anwendung.

Man benutzt den Zinkvitriol zur Darstellung von kohlensaurem und reinem Zinkoxyd, als Zusatz zur Firnißbereitung, um das Oel mehr trocknend zu machen, zur Entfernung der nachtheiligen Ausdünstung von Cloaken, zur Feuerversilberung, in den Kattundruckereien und in der Heilkunde. — Zum Klären von Zucker ist er aus Gesundheitsrücksichten nicht zu empfehlen, so gut er auch sonst seine Dienste leistet.

Chromsaures Zinkoxyd (Zinkgelb) wird durch Fällung von Zinkvitriol mit chromsaurem Kali als gelber Niederschlag erhalten und dient wegen seiner schönen gelben beständigen Farbe, anstatt des Chromgelbs, (chromsauren Bleioxyds) als Malerfarbe. (Siehe ausführliche Beschreibung, Darstellung &c. unter den chromsauren Salzen. — „Chrom.")

Salpetersaures Zinkoxyd (ZnO, NO_5; in 100 Thl. 42,89 Zinkoxyd 57,11 Salpetersäure) krystallisirt in farblosen durchsichtigen vierseitigen Säulen, zerfließt leicht, schmeckt scharf beißend, kühlend, löst sich leicht in Wasser, auch in Alkohol auf, und entbindet in der Hitze Sauerstoffgas. Dieses Salz wird durch Auflösen von Zink, Zinkoxyd oder kohlensaurem

Zinkoxyd in Salpetersäure und Verdunsten der Lösung in Krystallen mit 6, nach Anderen mit 7 M.-G. Wasser erhalten. — Die Anwendung desselben bezieht sich auf die Kattundruckerei, für Hellblau und Rosa; außerdem dient es auch wohl zum Mattiren des Messings.

Die Prüfung der sämmtlichen Zinksalze auf ihre Reinheit wird auf ähnliche Weise vorgenommen, wie beim Zinkoxyd angegeben worden ist.

Cadmium.

Das Cadmium gehört unter die Reihe der seltenen Metalle, macht aber einen steten Begleiter des Zinks aus und findet sich mit diesem in der Blende und dem Galmei. Außerdem kömmt es in der Natur mit Schwefel verbunden als Schwefelcadmium (Greenockit) vor, welches in sechsseitigen Prismen krystallisirt, honig- bis pomeranzengelb ist und einem spec. Gew. von 4,8 entspricht. Die chemische Zusammensetzung ist = 77,3 Cadmium und 23,57 Schwefel (Cd S). Dieses Mineral wurde in Schottland von Lord Greenock entdeckt und daher ist ihm der oben erwähnte Name beigelegt worden.

Das Cadmiummetall ist zinnweiß, starkglänzend und hämmerbar, läßt sich zu Platten strecken und zu Draht ziehen, wird an der Luft allmählig matt, schmilzt weit unter der Rothglühhitze; — das jetzt im Handel vorkommende, von der Königshütte in Schlesien schmilzt bei 302°; — kurz vor dem Schmelzen läuft es gelb an; bei 430° verflüchtigt es sich noch nicht merklich, bei höherer Temperatur verwandelt es sich aber in Dämpfe. An der Luft wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht leicht oxydirt. Beim Erhitzen entzündet es sich wie das Zink und verbrennt mit brauner Flamme zu braunem Cadmiumoxyd. In Säuren löst es sich unter Wasserstoffentwickelung. Vom Zinn unterscheidet es sich durch seine vollkommene Löslichkeit in Salpetersäure. — Das spec. Gew. des Cadmiums beträgt 8,7.

Die Darstellung des Cadmiums geschieht aus an Cadmium reichen Zinkerzen.

Die Darstellung des Cadmiums zerfällt in zwei verschiedene Operationen, in die Gewinnung des cadmiumhaltigen Rauchs bei der Zinkdestillation und die Reduction desselben in passenden Gefäßen. — Während Zink erst bei Weißglühhitze überdestillirt, nimmt Cadmium schon bei der Temperatur des schmelzenden Zinks (360°) Gasform an. Kommt dasselbe bei seinem Austritt aus dem Zinkdestillationsgefäß mit der Luft in Berührung, so oxydirt es sich und liefert ein mit Zinkoxyd verunreinigtes bräunlich-gelbes Oxyd. Um daraus das Cadmium zu gewinnen, wählt man das hieran reichere, bräunlich-gelbgefärbte aus, welches aber gewöhnlich vor der De-

stillation noch angereichert wird, um dadurch den Cadmiumgehalt zu vermehren.

In Oberschlesien pflegt man den bei der Zinkdestillation in Muffeln gesammelten, bräunlich-gelben Rauch, zum Zweck einer Anreicherung des Cadmiumgehalts, in allen solchen Muffeln bei nicht zu hoher Temperatur zu destilliren, indem man anstatt der gewöhnlichen Vorlage einen konischen, etwas geneigten Vorstoß von Eisenblech benutzt, in welchem sich das reducirte Zink in Tröpfchen verdichtet, während sich das noch gasförmige Cadmium im unteren Theile des Vorstoßes als braunes Oxyd anlegt. Die Reduction des so angereicherten Cadmiumoxyds geschieht mittelst Holzkohle in einer kleinen gußeisernen Retorte, welche mit einem konischen Vorstoß von Eisenblech versehen ist. Das in dem Vorstoß sich ansammelnde Cadmium wird nochmals umgeschmolzen und in Sandformen in kleine cylindrische Stangen gegossen. — Wählt man das bei der Zugutemachung von cadmiumhaltigem Galmei bräunlich gefärbte Zinkoxyd, um daraus direct das Cadmium zu reduciren, so beschickt man dasselbe mit $1/4$ Kohlenpulver in 4—5 Fuß langen thönernen Retorten, mit $2^1/_2$ Fuß langen eisernen Vorlagen versehen. Auf diese Weise erhält man aber ein mit Zink und anderen Beimengungen sehr verunreinigtes Cadmium, gewöhnlich ein graues Pulver, welches nur 20—50% des zu gewinnenden Metalls enthält. Dieses muß dann noch einer mehrmaligen Destillation unterworfen werden, um es möglichst vom Zink zu befreien. Endlich wird es ebenfalls in einem Tiegel unter Fett zusammengeschmolzen und in Formen gegossen. — Will man sich überzeugen, daß das Cadmium ziemlich frei von Zink sei, so braucht man nur eine Probe mit dem Hammer zu machen, wobei es sich vollkommen dehnbar zeigen muß, während eine kleine Menge Zinks es spröde macht.

Zur Gewinnung eines ganz reinen Cadmiums löst man cadmiumhaltiges Zink in Schwefelsäure oder Salzsäure auf, leitet durch die Auflösung Schwefelwasserstoffgas, wodurch Schwefelcadmium erhalten wird, welches man nach sorgfältigem Auswaschen, in concentrirter Salzsäure löst. Nachdem durch Abdampfen die freie Säure vollständig entfernt worden ist, versetzt man die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak, von welchem man einen Ueberschuß anwendet, um etwa noch vorhandenes Zinkoxyd und Kupferoxyd aufzulösen. Das erhaltene kohlensaure Cadmiumoxyd liefert nach dem Aussüßen, mit Kohle gemengt, in einer porcellanenen Retorte geglüht, als Destillat, metallisches Cadmium. — Lös't man cadmiumhaltiges Zinkoxyd in Schwefelsäure auf und legt in die Auflösung Zinkplatten, so wird das Cadmium vollständig und fast ganz frei von fremden Metallen ausgefällt.

Die Reinheit des Cadmiums wird leicht daran erkannt, daß die Auf-

lösung desselben in Salpetersäure mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, einen rein citronengelben Niederschlag giebt und daß sich in der abfiltrirten Flüssigkeit kein Metalloxyd nachweisen läßt; namentlich darf durch Schwefelammonium kein weißer Niederschlag entstehen.

Verbindungen des Cadmiums.

Das Cadmium vereinigt sich mit dem Sauerstoff in zwei verschiedenen Verhältnissen und bildet mit demselben ein Cadmiumunteroxyd (Cd_2O) und ein Cadmiumoxyd (CdO).

Das Cadmiumunteroxyd stellt ein grünes Pulver dar, welches durch Erhitzen des kleesauren Cadmiumoxyds erhalten wird.

Cadmiumoxyd (CdO in 100 Thl. 87,45 Cadmium, 12,55 Sauerstoff) stellt ein rothbraunes, unschmelzbares nicht flüchtiges Pulver dar, welches sich unter ähnlichen Verhältnissen beim Verbrennen des Cadmiummetalls, wie das Zinkoxyd durch Verbrennen des Zinks, bildet. Außerdem kann es durch Glühen von kohlensaurem Cadmiumoxyd oder von salpetersaurem Cadmiumoxyd oder von Oxydhydrat, welches es mit Wasser bildet, gewonnen werden. Je nach der Darstellung ist die Farbe des Oxyds mehr braungelb oder dunkelbraun und soll auch durch anhaltendes Kochen von Cadmium in einem langhalsigen Kolben in strahlig gruppirten Krystallnadeln erhalten werden. Mit Säuren bildet das Cadmiumoxyd Salze, welche meist farblos, krystallisirbar sind, widrig metallisch schmecken und im Allgemeinen den Zinkoxydsalzen gleichen. Auch mit den Salzbildern bildet das Cadmium ebenfalls farblose Verbindungen. Das Cadmiumoxydhydrat ist weiß und wird durch Fällung eines Cadmiumoxyds durch Aetzkali erhalten.

Erkennung des Cadmiums.

Vor dem Löthrohr läßt sich das Cadmium dadurch nachweisen, daß dessen Verbindungen mit kohlensaurem Natron auf der Kohle der inneren Löthrohrflamme ausgesetzt, einen braunen Beschlag von Cadmiumoxyd liefern, der sich am deutlichsten nach dem Erkalten wahrnehmen läßt. In den Lösungen der Cadmiumverbindungen bringen Kali und Ammoniak weiße Niederschläge von Cadmiumoxydhydrat hervor; der durch Kali erzeugte ist im Ueberschuß desselben unlöslich, der durch Ammoniak hervorgerufene im Ueberschuß löslich. Kohlensaures Kali und kohlensaures Ammoniak bewirken weiße, im Ueberschuß der Fällungsmittel unlösliche Niederschläge von kohlensaurem Cadmiumoxyd. Besonders charakteristisch ist aber der gelbe, in Alkalien und alkalischen Schwefelmetallen unlösliche Niederschlag von

Schwefelcadmium, welcher in alkalischen, neutralen und sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium erzeugt wird.

Um Cadmium und Wismuth von einander zu trennen, soll man nach Pearson und Löwe sich des sauren chromsauren Kalis bedienen, wodurch chromsaures Wismuthoxyd gefällt wird.

Die Trennung des Cadmiumoxyds von den Oxyden des Nickels, Kobalts, Zinks, Eisens, Mangans, von den Erden und Alkalien, kann bewerkstelligt werden, indem man die betreffende Lösung durch eine Säure, z. B. durch Chlorwasserstoffsäure sauer macht, sie darauf mit vielem Wasser verdünnt und durch die verdünnte Lösung einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoffgas so lange streichen läßt, bis die Flüssigkeit vollkommen damit gesättigt ist. — Es wird dann nämlich Schwefelcadmium gefällt, welches in einer verdünnten sauren Lösung unauflöslich ist, während die übrigen Oxyde aus sauren Lösungen durch SH nicht niedergeschlagen werden. Um Cadmiumoxyd von Zinkoxyd zu trennen, soll man auch die neutrale Lösung des Zinks und Cadmiums mit Weinsäure versetzen und mit Natronlauge (bis zur alkalischen Reaction) und vielem Wasser kochen, wodurch Cadmiumoxyd gefällt wird.

Schwefelcadmium (CdS; in 100 Thl. 77,7 Cadmium und 22,3 Schwefel) findet sich in der Natur, wie erwähnt, als Greenockit. Künstlich stellt man diese Verbindung dar, indem man Schwefelwasserstoff in eine Cadmiumsalzlösung leitet; außerdem aber auch durch Erhitzen des Cadmiumoxyds mit Schwefel. Das auf die eine oder andere Weise erhaltene pulverförmige Schwefelcadmium besitzt eine schöne tiefgelbe Farbe, ist nicht flüchtig, schmilzt in der Weißglühhitze und krystallisirt beim Erkalten in gelben halbdurchsichtigen Blättchen. Von dem Schwefelarsen, welches dieselbe Farbe hat, läßt es sich leicht dadurch unterscheiden, daß es sich nicht in Kali, Ammoniak und Schwefelammonium löst, während das Schwefelarsen darin leicht löslich ist.

Hinsichtlich seiner Anwendung mag bemerkt werden, daß es als Malerfarbe unter dem Namen „Cadmiumgelb"*) benutzt wird und dem Chromgelb im Feuer nicht nachsteht, sowie außer mit Kupferverbindungen mit den meisten Farben sich unverändert verhält. Es ist auch in der Kattundruckerei und Seidenfärberei versucht worden, aber für diese Zwecke sehr kostspielig. Unter den Cadmiumoxydsalzen mögen hier das kohlensaure und schwefelsaure Cadmiumoxyd erwähnt werden.

---

*) Anmerkung. Ein sehr schönes, leider etwas theures, in der Zeugdruckerei wohl anwendbares Cadmiumgelb wird erhalten, wenn man 1/4 Liter Gummilösung mit 40 Grm. Cadmiumchlorid erhitzt, der Lösung 1/4 Liter unterschwefligsaures Natron zusetzt, die Mischung aufdruckt, dämpft und wäscht.

Die Verbindungen des Broms und Jods (Jod- und Bromcadmium) finden Anwendung in der Photographie. Ersteres wird erhalten, wenn man Cadmium mit Brom und Wasser längere Zeit der Wärme aussetzt. Beim Verdampfen der Lösung erhält man lange farblose Nadeln (Cd Br) mit 4 M.-G. Wasser. Das Jod-Cadmium (Cd J) wird auf dieselbe Weise erhalten, wenn man statt des Broms Jod anwendet. Die Lösung liefert beim Verdampfen sechsseitige Säulen. Die Verbindungen werden, um die Empfindlichkeit zu erhöhen, zur Jodcollodium-Lösung gesetzt. Auf 100 Gewth. Alkohol soll man zum Gebrauch 11,16 krystallisirtes Bromcadmium nehmen. (Siehe Lichtbilder).

Kohlensaures Cadmiumoxyd (CdO, CO_2); in 100 Thl. 74,32 Cadmiumoxyd und 25,68 Kohlensäure) stellt ein weißes, in Wasser lösliches Pulver dar, welches, wie aus Obigem hervorgeht, erhalten werden kann, wenn man die Lösung eines Cadmiumoxydsalzes mit kohlensaurem Ammoniak oder einem anderen kohlensauren Alkali fällt.

Schwefelsaures Cadmiumoxyd (CdO, $SO_3 + 4\ HO$; in 100 Thl. 45,62 Cadmiumoxyd, 28,62 Schwefelsäure, 25,76 Wasser; in wasserfreiem Zustande in 100 Thl. 61,45 Cadmiumoxyd und 38,55 Schwefelsäure). Das wasserhaltige Salz krystallisirt in farblosen durchsichtigen vierseitigen Säulen, welche sich in Wasser leicht auflösen und bei mäßiger Wärme ihr Krystallwasser verlieren. Man stellt dasselbe durch Auflösen des Cadmiummetalls, des Cadmiumoxyds oder kohlensauren Cadmiumoxyds in verdünnter Schwefelsäure dar, indem man die dadurch erhaltene Lösung vorsichtig eindampft. — Bei Anwendung des metallischen Cadmiums setzt man zweckmäßig etwas Salpetersäure hinzu, von der ein etwaiger Ueberschuß durch Verdampfen zu entfernen ist.

Diese Verbindung dient zur Darstellung anderer Cadmiumverbindungen und man hat sie auch wohl, wie Zinkvitriol, als Heilmittel bei Augenkrankheiten angewendet. Ferner geht das Cadmiumoxyd auch Verbindungen mit einer Anzahl anderer Säuren, wie z. B. schwefliger Säure, Unterschwefelsäure, Salpetersäure, Chlorsäure, Chromsäure rc., so wie auch mit Chlor, Brom und Jod ein.

Blei.

Das Blei, ein den ältesten Völkern bekanntes Metall, findet sich in der Natur nur sehr selten gediegen, dagegen aber sehr häufig in Verbindung mit Schwefel als Bleiglanz (PbS). Außerdem kommt es namentlich als Weißbleierz, Grünbleierz, Gelbbleierz, Rothbleierz und Bournonit vor.

Gediegenes Blei kommt in kleinen draht- oder haarförmigen, verschiedentlich verästelten Partien von bleigrauer, metallglänzender, äußerlich

matter Farbe im Mineralreich vor. Es ist biegsam, geschmeidig, undurchsichtig von zackigem Bruch mit einem spec. Gew. von 10,2 — 11,4. Es kömmt meistens im Bleiglanz eingesprengt bei Alstone, in England, in Nordamerika, bei Carthagena in Spanien, in Laven, auf Madera, auch im aufgeschwemmten Lande in Sibirien vor.

Bleiglanz (Schwefelblei PbS; im Wesentlichen 100 Thl. 86,7 Blei, 13,3 Schwefel) häufig mit einem kleinen Gehalt an Silber, Selen, Antimon ꝛc., findet sich krystallisirt mit der Grundform des Würfels mit Abstumpfungen der Ecken in Achtflächnern, Zwölfflächnern ꝛc., aber auch traubig, nierenförmig, derb, eingesprengt ꝛc. Er ist bleigrau, bisweilen bunt oder schwärzlich angelaufen, abfärbend, metallglänzend von muscheligem Bruch mit einem spec. Gew. von 7,4 — 7,6.

Der Bleiglanz ist eins der verbreitetsten Erze und findet sich sowohl im Ur- als Uebergangs- und Flötzgebirge; am Schwarzwald in verschiedenen Thälern, am Rammelsberg, zu Zellerfeld, Clausthal, Neudorf am Harze, zu Bleiberg bei Burbach, Tarnowitz in Oberschlesien, in Böhmen, in Ungarn, Galizien, England, Spanien, Nordamerika.

Die Bergleute unterscheiden grobspeisigen (grobkörnigen), klein- und feinspeisigen Bleiglanz. Der silberhaltige Bleiglanz zeichnet sich durch seinen kleinkörnigen Bruch, geringeren Glanz und lichtere Farbe aus. Der dichte Bleiglanz oder Bleischweif findet sich bei Wolfach und Zähringen im Badischen, Clausthal, Freiberg, Rauschenberg in Baiern.

Der Bleimulm (Bleischwärze), eine zerreibliche bleigraue Masse, ist ein verwitterter Bleiglanz.

Weißbleierz (kohlensaures Bleioxyd PbO, CO_2; in 100 Thl. 83,6 Bleioxyd und 16,4 Kieselsäure) findet sich krystallisirt haar- und nadelförmig, derb, angeflogen und eingesprengt, namentlich in ungleich winkligen, sechsseitigen Säulen, weiß ins Silbergraue, Gelbliche, bisweilen schwach angelaufen, mit einem spec. Gew. von 6,33 — 6,40. Es kommt zum Theil als neueres Erzeugniß, meist mit Bleiglanz, im Ur- und Uebergangsgebirge am Schwarzwald, im Siegen'schen, am Harz im Erzgebirge, Böhmen, Ungarn, Galizien, England u. s. w. vor.

Grünbleierz (phosphorsaures Bleioxyd) findet sich am häufigsten in sechsseitigen Prismen, auch traubig, tropfsteinartig, nierenförmig, von zeisig- bis grasgrüner, gelblich-grüner Farbe, im Schwarzwald, Sachsen, Böhmen, Nassau, Clausthal ꝛc. Das spec. Gew. entspricht 7,09. Chemische Zusammensetzung ist im Wesentlichen: 82,287 Bleioxyd, 15,727 Phosphorsäure mit Chlorblei und Fluorblei und wohl auch Fluorcalcium; Formel: $3\,(3\,PbO + PO_5) + (PbCl,\ PbFl)$. — In dem Traubenblei oder

Braunbleierz ist die Phosphorsäure zum großen Theil durch Arsensäure vertreten.

Gelbbleierz ist molybdänsaures Bleioxyd (PbO, MoO_3; in 100 Thl. als Mittel der verschiedenen Analysen nahezu 61 (59 — 62,55) Bleioxyd und 39 Molybdänsäure. Dieses Erz findet sich von pomeranzengelber, ins Wachs und Honiggelbe übergehender Farbe, von 6,3 — 6,9 spec. Gew., krystallisirt in theils tafelartigen, theils säulenförmigen Krystallen, mit der Grundform des quadratischen Oktaëders, aber auch derb und eingesprengt, in Kärnthen und Annaberg in Oesterreich, auf Hausbaden bei Badenweiler, Garmisch in Baiern, in Tyrol, Ungarn, Nordamerika ꝛc.

Das Rothbleierz ist chromsaures Bleioxyd (PbO, CrO_3; in 100 Thl. 68,38 Bleioxyd, 31,62 Chromsäure) findet sich krystallisirt in Prismen nadelförmig, angeflogen derb und eingesprengt, hyazinthroth, ins Morgenrothe übergehend, in Sibirien und Brasilien.

Bournonit (Spießglanzbleierz) besteht aus 41,77 Blei, 12,76 Kupfer, 26,01 Antimon und 19,46 Schwefel ($3\ Cu_2S, SbS_3 + 2\ (3\ PbS, SbS_3)$. Dieses Erz findet sich meist in rechtwinkligen Prismen, blei- bis stahlgrau, bisweilen angelaufen metallglänzend mit einem spec. Gew. von 5,7 — 5,86, bei Andreasberg und Neudorf am Harz, Bräunsdorf im Erzgebirge, in Siebenbürgen, Sibirien, Cornwall, meist in Gängen des Ur- und Uebergangsgebirges. Das hauptsächlichste Erz für die Bleigewinnung ist der Bleiglanz, aber auch die übrigen Erze werden, wo sie in hinreichender Menge vorkommen, auf Blei benutzt. Das chromsaure Bleioxyd liefert in reinem Zustande eine herrliche Malerfarbe. Das Gelbbleierz kann außer zur Gewinnung von Blei, zur Darstellung der Molybdänsäure benutzt werden. Das Spießglanzbleierz wird, außer auf Kupfer und Blei, auch auf Antimon verarbeitet. Unter den übrigen vorkommenden Bleierzen sind noch das schwefelsaure Bleioxyd (Bleivitriol), Mennige (natürliches rothes Bleioxyd, Hornblei (Chlorblei) zu erwähnen, deren bei den betreffenden künstlichen Verbindungen gedacht werden wird.

Das aus den Bleierzen gewonnene Blei hat in reinem Zustande eine bläulich grauweiße Farbe und einen starken Metallglanz, ist sehr weich, läßt sich mit dem Messer schneiden, mit dem Fingernagel ritzen und färbt, auf Papier gestrichen, ab. Es läßt sich zwar zu dünnen Blättchen auswalzen, aber seine Zähigkeit ist geringer, als die der anderen, dehnbaren Metalle, so daß deshalb die Darstellung sehr feiner Bleidrähte unmöglich wird. Ein Draht von 0,1 Dicke zerreißt schon bei 30 Pfd. Belastung. Das spec. Gew. ist, wie schon beim Gediegen-Blei erwähnt, sehr bedeutend und erreicht 11,44, wird aber durch Hämmern nicht erhöht. Der Schmelzpunkt liegt bei 323⁰, nach Anderen bei 325⁰ oder auch 334⁰. In höherer Temperatur

verdampft es. Beim Erstarren zieht es sich beträchtlich zusammen, so daß Kugeln, welche in eine Form gegossen werden, niemals vollkommen rund sind. Läßt man geschmolzenes Blei langsam erkalten, und gießt die nicht erstarrten Theile allmählig ab, so kann man es in Oktaëdern krystallisirt erhalten, wie es sich denn auch unter den Hüttenproducten bisweilen krystallisirt findet. An der Luft überzieht sich das Blei mit der Zeit mit einem Häutchen, welches in der Glühhitze beim Schmelzen noch schneller erscheint und unter dem Namen „Bleiasche" bekannt ist. Dieselbe ist ein Unteroxyd, welches sich allmählig in gelbes Oxyd verwandelt.

Vollkommen reines Blei erhält man durch Glühen von reinem Bleioxyd, (aus salpetersaurem Bleioxyd bereitet) indem man dasselbe mit Kohlenpulver mengt, oder auch dadurch, daß man schwefelsaures Bleioxyd mit ungefähr $1/2$ Thl. Potasche und $1/3$ Kohle gemengt, schmelzt.

Das im Handel vorkommende Blei ist mitunter auch sehr rein, enthält aber gewöhnlich geringe Mengen von Kupfer und Eisen, so wie auch wohl Spuren von Silber.

Die Gewinnung des Bleis aus seinen Erzen bezieht sich hauptsächlich auf das Ausbringen des Metalls aus dem Bleiglanz, zu welchem Ziele im Allgemeinen zwei sehr verschiedene Wege eingeschlagen werden, von denen der eine sich auf das Verhalten des metallischen Eisens gegen Schwefelblei, der andere auf das Verhalten des Bleioxyds und schwefelsauren Bleioxyds gegen Schwefelblei in höherer Temperatur gründet. Das erstere Verfahren nennt man die Niederschlagarbeit, und zum allgemeinen Verständniß des Prozesses mag erwähnt werden, daß, wenn Schwefelblei mit metallischem Eisen erhitzt wird, sich Schwefeleisen und metallisches Blei bilden. Diese Niederschlagarbeit eignet sich besonders für Erze, welche quarzig sind, und wird in Schachtöfen ausgeführt, die entweder Hohöfen, Halbhohöfen oder Krummöfen sein können. Gewöhnlich sind die Oefen nach Art der Sumpföfen zugemacht, welche ein bequemes Ausräumen der Ansätze aus dem Schmelzraume gestatten. Nur bei reinerem Erze sind Spuröfen (z. B. Tarnowitz) und zwar da anwendbar, wo man eine leichtflüssige Beschickung verschmelzt, z. B. wo man bedeutende Zuschläge von Eisenfrischschlacken beim Schmelzen giebt und es in der Gewalt hat, durch Vermehrung derselben im Heerde etwa gebildete Ansätze wegzuschmelzen. Solche Oefen mit geschlossener Brust gestatten eine bessere Ausnutzung der Hitze und ein rascheres Schmelzen.

Eisenfrischschlacken haben sich als ein besseres Flußmittel bewährt, als Eisenerze wie z. B. Spatheisenstein. Der Bleiglanz wird, nachdem er von der Gangart durch Handscheidung oder durch Schlämmen möglichst befreit, gehörig gattirt (d. h. reichere mit ärmeren Erzen vermischt) in Schlich-

oder Knörperform zur Beschickung gebracht. Am besten verschmelzt man beide zusammen, ist aber der Gehalt an Blei bedeutend verschieden, so verschmelzt man auch jedes für sich, wie es z. B. bei Tarnowitz geschieht. Das Beschicken geschieht dann, wie z. B. am Oberharz, mit gattirten Schichten, in Mengen von etwa 40 Centner, zu einer Schicht, mit Roheisen, Schliech, Schlacken und Bleischlacken, welche beim Niederschmelzen das Flüssigwerden der Gangart befördert. Das Eisen wird in Gestalt von Granalien angewandt, indem man dasselbe in Wasser körnt; oder man benutzt sogenanntes Wascheisen, welches durch Pochen und Waschen von Hohofenschlacken erhalten ist. Dieses Eisen ist dazu bestimmt, um den Schwefel des Bleiglanzes aufzunehmen und der Sauerstoff der Eisenfrischschlacken wirkt oxydirend auf den Schwefel, indem sich schweflige Säure bildet, so daß metallisches Blei, sogenannter Bleistein, und Schlacke die Hauptproducte der Niederschlagarbeit sind. Ist das metallische Blei silberhaltig, so daß die Gewinnung desselben lohnend ist, so wird das um so viel werthvollere Blei, welches dann den Namen Werkblei führt, mit größerer Sorgfalt und bedeutendem Aufwande ausgebracht und durch Abtreiben getrennt. Silberarmes Bleierz liefert direct Kaufblei oder sogenanntes Weichblei.

Der Bleistein besteht im Wesentlichen aus Schwefeleisen, Schwefelblei und auch wohl etwas Schwefelkupfer; mitunter führt derselbe auch einen Gehalt an Silber. Derselbe wird je nach seinem Metallgehalt entweder abgesetzt oder verröstet, auf gemischte Vitriole oder auf Cementkupfer benutzt oder im gerösteten Zustande, wegen seines bedeutenden Eisengehaltes, wiederum als Zuschlag beim Erz- oder Abgängeschmelzen verwendet, oder bei einem bedeutenden Gehalt an nutzbaren Metallen durch eine eigene Arbeit (z. B. in etwa 5 Fuß hohen Krummöfen) diese zu Gute gemacht.

Bei Tarnowitz in Oberschlesien verhüttete man z. B. Erz in Stücken (Stuferz) und Schlieche, früher in Schachtöfen, mit Kohks, gekörntem Roheisen, Bleischlacken und etwas Eisenschlacken als Flußmittel. Für diese Stuferze benutzte man früher einen etwa 4½ Fuß hohen Krummofen oder Bleischmelzofen, welcher vorn einen Kanal hat, durch welchen die flüssigen Producte in einen Vortiegel gelangen, wo man die Schlacke von dem Metall trennt und sobald sich hinreichend von letzterem angesammelt hat, in einen zweiten Vorstichtiegel abläßt. Die Breite des Ofens beträgt gewöhnlich 18 Zoll, die Tiefe 3 Fuß, die Form liegt 15 Zoll über der Ofensohle. Die Beschickung beträgt meistens 100 Centner Erz, 36 Centner arme Bleischlacke, 12 Ctr. Eisengranalien, 12 Ctr. Eisenfrischschlacken, zusammen 160 Ctr., woraus man bei einem Aufwand von 48—50 Cubikfuß Kohks und 300 Cubikfuß Luft, durchschnittlich 66—68 Ctr. Werkblei erzielt werden,

von welchem 1 Ctr. etwa $^1/_3$ — $^1/_2$ Loth Silber enthält. Außerdem werden 20 — 25 Ctr. Bleistein, mit 7 oder 8% Blei, 27 — 28 Ctr. unreine Schlacke, welche $^1/_2$ — 3%, und 4 — 5 Ctr. Ofengekrätz, welches 6 — 20% Blei enthält, geliefert. Aus sämmtlichen Abgängen und dem Steine erzielte man ungefähr 1$^1/_2$ Ctr. Werkblei, so daß die Gesammtmenge des erhaltenen Bleis etwa 69% und der Gesammtverlust an Blei 12% betrug. Jetzt wendet man jedoch zu Tarnowitz mehr 16$^1/_2$ Fuß hohe Spuröfen mit verdecktem Auge an, da die höheren Oefen einen besseren Schmelzgang verursachen und weniger Bleiverlust durch Verflüchtigung veranlassen, obgleich ein größerer Verbrauch an Brennmaterial und Zuschlag, sowie an Zeitaufwand erfordert wird, als bei Krummofenarbeit. Man erzielt aus 100 Ctr. Erz mit 60 — 70% Bleigehalt, bei einem Aufwand von 15 Ctr. Roheisen 15 — 16 Ctr. Eisenfrischschlacken und 30 — 40 Ctr. Triftschlacken, 70 Ctr. Werkblei und 38 Ctr. Stein in 18 Stunden. Zum Schlichschmelzen benutzte man früher Hohöfen, jetzt aber dieselben wie beim Erzschmelzen. Auch hat man das Verfahren dadurch verbessert, indem man die Schlieche 48 Stunden in Kalk lagern läßt, wovon auf 100 Ctr. Schliech 2 — 3 Tonnen Kalk erfordert werden.

Der Stein wird mit Abgängen zusammengeschmolzen, nachdem er wiederholt in Haufen geröstet worden ist, um einen möglichst großen Theil des Schwefels zu schwefliger Säure zu verbrennen. Es wird dann mit reichen Bleischlacken, Eisengranalien, Abfällen bei der Silbergewinnung in Schacht- oder Hohöfen verschmolzen, gewöhnlich aber wendet man einen niederen Schachtofen dazu an. Man erzielt hierdurch ebenfalls wieder metallisches Blei, Stein und Schlacken. Das Blei wird bei diesem Verschmelzen aus dem Schwefelblei, sowohl durch das Eisen, als auch durch das beim Rösten entstandene Bleioxyd und schwefelsaure Bleioxyd abgeschieden. Die Schlacke enthält vorzüglich kieselsaures Eisenoxydul, entstanden durch Einwirkung der Bleischlacke auf das aus Schwefeleisen entstandene Eisenoxyd des gerösteten Steins.

Zu Tarnowitz kommen auf eine Schicht 25 Ctr. unreine Schlacken, 5 Ctr. Ofengekrätz, 5 Ctr. Hüttenrauch in Kalk eingebunden, 25 Ctr. gerösteter Bleistein, 30 Ctr. alte Bleischlacke und 2 Ctr. Wascheisen, zusammen 100 Ctr. Hieraus erzielt man mit 5,5 Tonnen Steinkohlen in 12 Stunden 4 — 4$^1/_2$ Ctr. Werkblei. Der bei diesem Schmelzen fallende Stein mit 2 — 3$^1/_2$ Ctr. Bleigehalt, nebst der reinen Schlacke mit $^1/_8$ — $^3/_4$% Blei wird abgesetzt.

Nicht selten brechen Bleiglanz und Kupferkies mit Fahlerz zusammen, und hierauf muß besondere Rücksicht genommen werden. Ein solcher Hüttenbetrieb kommt namentlich am Oberharz, so wie auch zu Müsen im Siegen'-

schen, in Anwendung. Auf den Oberharzer Silberhütten kommt hauptsächlich aufbereiteter silberhaltiger Bleiglanz in Schliechform mit einem Gehalte von 40 — 70 Pfd. Blei und $1^{3}/_{4}$ — 11 Loth Silber im Ctr. zur Verschmelzung. Erdige Gangart, wie Kalkspath, Quarz, Schwerspath, Thonschiefer ꝛc., sind in größeren Mengen, weniger aber metallische Mineralien, wie Kupferkies, Zinkblende, Schwefelkies, Fahlerz, Bournonit ꝛc. beigemengt. Zu Andreasberg werden jedoch mit dem Bleiglanze auch eigentliche Silbererze, Rothgültigerz, Antimonsilber, Fahlerz u. s. w. zugutegemacht.

Man sucht beim Gattiren der Schlieche die leicht schmelzbaren spatheisensteinhaltigen auf die strengflüssgen, kalkigen, thonigen, so zu vertheilen, wie z. B. bei Clausthal und Altenau ein allgemein mittlerer Metallgehalt von 54 — 56 Pfd. Blei und 3 — $3^{1}/_{2}$ Loth Silber; zu Lautenthal ein solcher von 62 — 64 Pfd. Blei und 3 — $3^{1}/_{4}$ Loth Silber im Ctr. enthalten ist.

Das Beschicken geschieht dann, wie früher angegeben, wo der Prozeß im Allgemeinen angedeutet wurde, und zwar wird die Schmelzung mit Holzkohlen vorgenommen. Das Schmelzen zur Andreasberger Hütte geht, wegen des bedeutenden Arsens, Antimons und Erdengehalts, langsamer, als auf den andern Hütten. Die Schmelzcampagnen dauern 6 — 8 Wochen. Auf der eben genannten Hütte bildet sich auch Speise und der antimon- und arsenhaltige Bleistein wird in Gebläseflammöfen verblasen. Zu Clausthal und auf den Altenauer Hütten bringt man aus 100 Ctr. Beschickung durchschnittlich in 13,8 Stunden mit 31,6 Maß = 20,54 Ctr. Holzkohlen, 25,29 Ctr. Werkblei und 18,39 Ctr. Bleistein aus; auf 1 Pfd. Kohlen gegen 4,8 Pfd. Beschickung; zu Lautenthal in 10,6 Stunden mit 22,31 Maß = 14,5 Ctr. Kohlen, 14,81 Ctr. Werkblei und 17,81 Ctr. Bleistein; auf 1 Pfd. Kohle kommen 6,9 Pfd. Beschickung. Zu Andreasberg verschmelzt man 100 Ctr. Beschickung in 26,6 Stunden, wobei auf 1 Pfd. Kohlen 8 Pfd. Beschickung genommen werden. Das Ausbringen an Werkblei und Stein ist dort sehr schwankend.

Das Werkblei enthält zwischen 3 — 14 Loth Silber, durchschnittlich 4 Loth im Centner, $^{1}/_{2}$ — 1% Kupfer und 3 — 4% Antimon mit Spuren von Eisen und Schwefel. Es wird entsilbert, wobei Blocksilber (siehe weiter unten) unreine und silberreiche Glätte, silberarme reine Glätte zum Frischen und für den Handel, Abstrich zur Darstellung von Hartblei und Herd als Abfälle erfolgen. Der Bleistein durchschnittlich mit 30% Blei und 2,25 — 8 Loth durchschnittlich $2^{1}/_{2}$ Loth Silber im Centner, wird auf einer Holzunterlage 3 — 4 Wochen lang geröstet. — 100 Ctr. Stein sollen zum Abrösten etwa 0,4 Malter = 5,5 Ctr. Fichtenrösterholz erfordern (1 Malter = 80 Cubikfuß).

Das Röstgut wird dann mit Schliechschlacken, Steinschlacken, bleiischen Producten, zu Clausthal auch mit granulirtem Eisen beschickt. Die sauren Schlacken sollen das im Röstgut enthaltene oxydirte Eisen auflösen, während das schwefelsaure Bleioxyd unter Mitwirkung von Kohle durch das Eisen entschwefelt und das Bleioxyd reducirt werden. — Aus den bleiischen Zuschlägen soll nebenbei der Metallgehalt gewonnen werden. 100 Centner Beschickung enthalten 47,07 Ctr. gerösteten Bleistein, mit 14,49 Ctr. Blei und 112,97 Loth Silber, 7,85 Ctr. Heerd mit 5,49 Ctr. Blei, 10,75 Loth Silber; 0,62 Ctr. Abstrich, mit 0,51 Ctr. Blei, 0,06 Loth Silber; 43,15 Ctr. Schlacken mit 3,02 Ctr. Blei und 3,88 Loth Silber; nebst 1,31 Ctr. Eisen. Die 100 Ctr. Beschickung enthalten demnach 23,61 Ctr. Blei und 127,66 Loth Silber oder (0,039 Ctr.) Die Beschickung wird in Krummöfen von 5 Fuß Höhe, 1 Fuß 2 Zoll Weite und 3 Fuß Tiefe mit 27 Balgen, (hannöverschen) Gaskohks, (1 Balgen 2 1/2 hannöversche Cubikfuß oder 43—45 Pfd.) = 11,8 Ctr. oder mit 26,45 Maß Holzkohlen = 16,99 Ctr. in 12,5 Stunden verschmolzen, so daß auf 1 Pfd. Kohks 8,5 Pfd., und auf 1 Pfd. Holzkohle 5,9 Pfd. Beschickung kommen. — Aus der gesammten Beschickung werden 17 Ctr. Werkblei und 16 Ctr. Stein erzielt. Von denen ersteres abgetrieben, letzteres wiederholt geschmolzen oder durchgestochen wird, bis beim vierten Male ein Kupferstein mit 20—25 Pfd. Kupfer und 2 1/2—3 Loth Silber erhalten wird, welche man auf Kupfer und Silber verarbeitet. Der Hüttenrauch, Flugstaub, Ofenbruch ꝛc. werden gewöhnlich wie Schliech verschmolzen*).

Die Bleigewinnung durch den Flammenofenproceß, mit verschiedenen Abweichungen ist der andere Weg, auf welchem man das Blei aus seinen Erzen zu Gute machen kann und wird dadurch erzielt, daß man den Bleiglanz als Schliech (geschlämmtes Erz) in einem Flammenofen bis zu einem gewissen Grade abröstet und durch Steigerung der Temperatur das beim Rösten gebildete Bleioxyd und schwefelsaure Bleioxyd auf den noch unzersetzten Bleiglanz einwirken läßt. Das Resultat der Röstung, (Bleioxyd, schwefelsaures Bleioxyd und unzersetzter Bleiglanz, in wechselnden Verhältnissen), liefert, wenn man diese Substanzen einer höheren Temperatur aussetzt, verschiedene Producte, und demnach giebt es hie und da verschiedene Flammenofen-Schmelzmethoden, nämlich die englische, französische und

*) Anmerkung. Die jährliche Erzeugung der Oberharzer Silberhütten beträgt etwa 45000—46000 Ctr. Silber, 44000 Ctr. Frischblei, 12500 Ctr. Glätte, 1800 Ctr. Hartblei, 900—1000 Ctr. Kupfer und 260 Ctr. Arsenikglas. — Die besten Sorten Blei fallen vom Schliech- und Rauchbleischmelzen, sowie vom ersten und zweiten Steindurchstechen; vom späteren Steindurchstechen erhält man eine geringere Sorte und endlich das Krätzblei, welches aus dem Bleidreck, der sich beim Gießen des Frischbleis absondert, erhalten wird.

Kärnthner, von denen die beiden ersteren in Flammenöfen mit einem Sumpfe ausgeführt werden, aus welchem das darin gesammelte Blei von Zeit zu Zeit abgestochen wird, während für die Ausübung der letzten Methode, Flammenöfen mit geneigtem Heerde benutzt werden, auf den das Blei fortwährend aus dem Ofen abfließt. Für den Flammenofenbetrieb eignen sich indessen nur Bleierze, welche nicht sehr reich an Quarz sind. Verhüttet man solche Erze, welche durch erdige und metallische Beimengungen sehr verunreinigt sind, so wird man in Flammenöfen einen größeren Bleiverlust erfahren, als wenn man die Niederschlagarbeit handhabt. In England bedient man sich großer Flammenöfen mit einem Trichter und einer vertieften Sohle, wie ein solcher in den Figuren 29 A und B abgebildet ist.

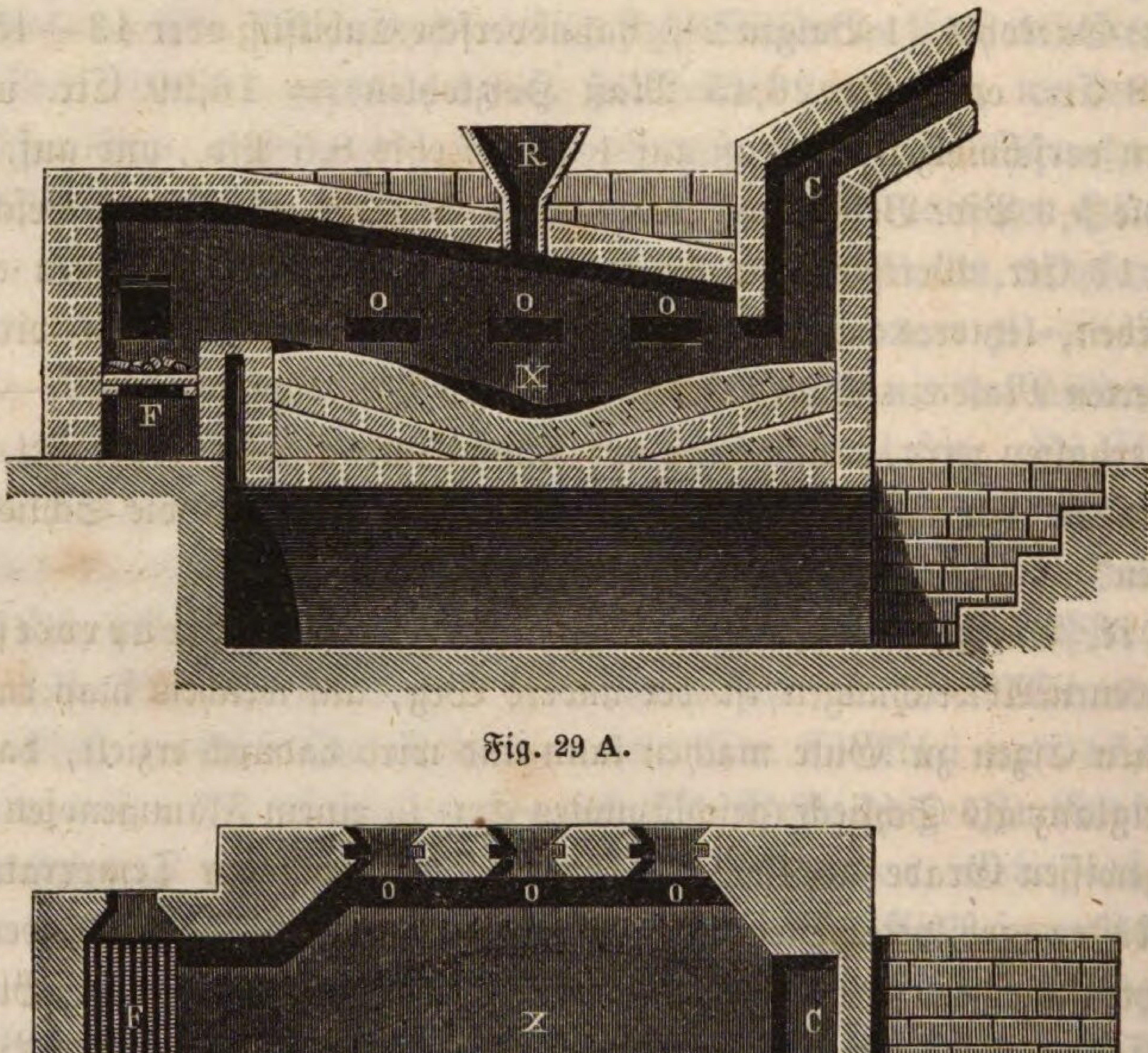


Fig. 29 A.

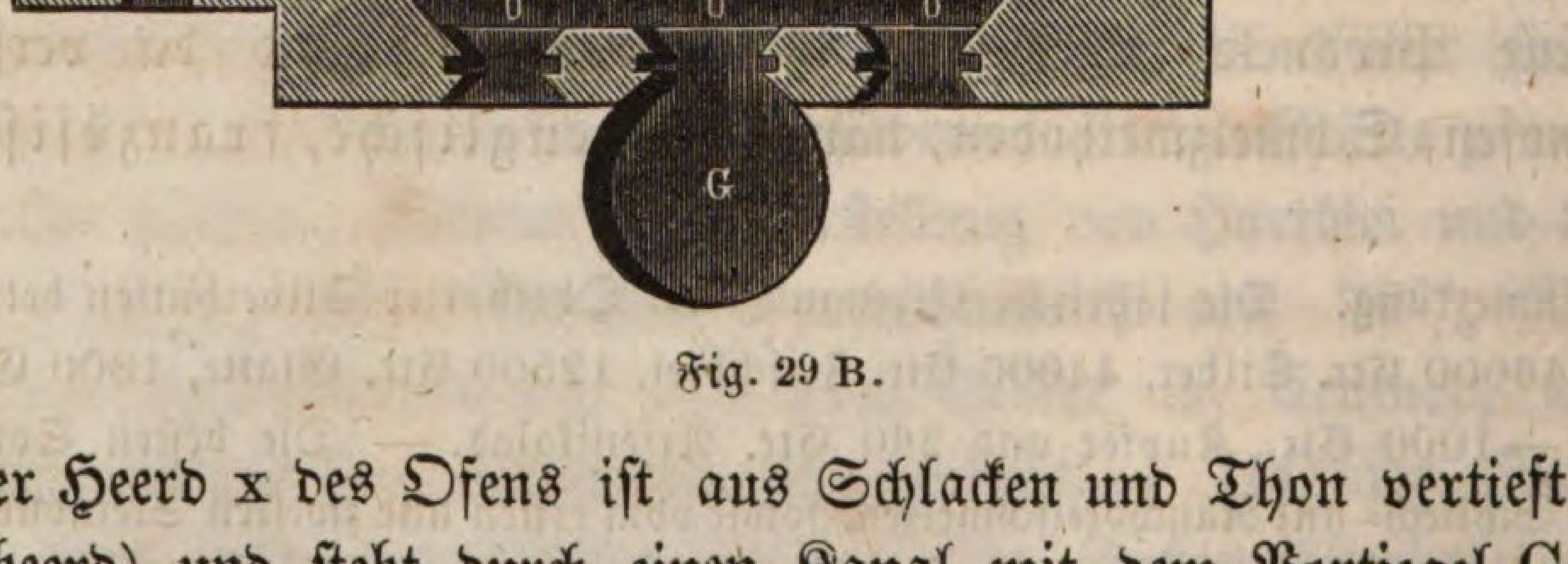


Fig. 29 B.

Der Heerd x des Ofens ist aus Schlacken und Thon vertieft geformt (Sumpfheerd) und steht durch einen Kanal mit dem Vortiegel G in Verbindung, in welchen man die Schmelzproducte abläßt. Durch den Trichter

R, welcher verschließbar ist, wird das Erz eingetragen und auf die in der Mitte vertiefte Heerdsohle x gestürzt. 6 Arbeitsöffnungen o dienen dazu, um das Erz im Ofen wenden und die Schmelzrückstände herausziehen zu können. Auf dem Rost F verbrennt Steinkohle und die Verbrennungsgase und Dämpfe, namentlich schweflige Säure und Erzstaub, ziehen durch den Kanal C in lange Kammern, (wo sich das Verdichtbare verdichtet) und von da in die Esse.

Nachdem der Heerd durch Schlacken, vom Bleischmelzen, gebildet ist und diese in Fluß gebracht sind, wird das Erz in Schliechform, etwa 20—30 C., durch den Trichter F auf den ausgebreiteten Heerd getragen und das Erz unter häufigem Wenden bei Dunkelrothglühhitze oxydirt. Es bildet sich bei gesteigerter Temperatur im Verhältniß zu unzersetztem Bleiglanz weniger schwefelsaures Blei. Setzt man aber das Röstgut in diesem Zustande einer höheren Temperatur aus, so entsteht hauptsächlich Unterschwefelblei neben etwas metallischem Blei, denn $2 \, PbS + PbO \, SO_3$ liefern $Pb_2S + Pb + 2 \, SO_2$. Es beginnt nun während der Röstung sich in der Vertiefung des Heerdes flüssiges Blei anzusammeln. So wie aber die Röstung vorschreitet, bildet sich Metall in größerer Menge und vereinigt sich mit dem früher ausgesaigerten. Damit nun aber die Schlacken, so wie der noch unveränderte Bleiglanz und das Unterschwefelblei nicht zum Schmelzen kommen, streut man von Zeit zu Zeit etwas Kalk auf, um dieses zu verhindern, läßt dann unter stetem Umwenden die Röstung wieder fortschreiten; steigert ferner von Neuem die Temperatur, was das Abfließen des metallischen Bleis zur Folge hat; wiederholt diesen Wechsel einige Male und erhitzt nach 5 Stunden 30 Minuten sehr stark, wodurch das Blei in den Vortiegel G abfließt, auf welchem dann Schwefelblei (oder der Stein) schwimmt, welches von metallischem Blei getrennt wird.

Der Stein wird wieder bei nächster Schmelzung in den Ofen gebracht, während die ungeschmolzenen Rückstände für sich mit etwas Kalk und mit Kohks in kleinen Heerden oder niedrigen Schachtöfen für sich verschmolzen werden. Die englischen Bleierze eignen sich wegen ihrer kalkigen Natur und des fast völligen Mangels an Kieselerde ganz vorzüglich für diesen Flammenofenprozeß. Die Bleierze, welche man verschmelzt, enthalten gewöhnlich nicht unter 70% Blei, und als Gangart Flußspath und Schwerspath. 100 Pfd. Erz liefern bei einem Aufwand von $^3/_4$ Cubikfuß (50 Pfd. Steinkohlen) 67% Blei; die Rückstände, welche durchschnittlich 18—20% betragen, liefern bei einem Bleigehalt von 30% nach dem Verschmelzen noch etwa 4% Blei. — Von dem obigen, zu Wales und Yorkshire befolgten Verfahren ist das zu Cumberland und Derbyshire etwas abweichend. Man schmelzt das Röstgut bei Zusatz von Flußspath (nach minder vollkommener

Aufbereitung der Erze) vollständig in den Sumpf, sticht die arme Schlacke ab (durch eine besondere Abstichöffnung), steift die zurückgebliebene Masse mit Kohkspulver an und kühlt sie durch Oeffnen der Arbeitsthüren ab. Das dabei aufsteigende metallische Blei wird abgestochen und von der darauf schwimmenden, hauptsächlich aus Unterschwefelblei bestehenden Schlacke mittelst durchlöcherter Oeffnungen in den Ofen gebracht, um sie dort wieder zu zerlegen. Das Rösten wird also nach Beendigung des eigentlichen Schmelzprozesses in demselben Ofen eingeleitet.

In Cornwall röstet man die Erze in einem besondern Ofen und schmelzt das Röstgut in einem zweiten Ofen, welcher so wie die Rostöfen eingerichtet ist.

Das aus englischen Bleierzen geröstete Blei bedarf einer weitern Reinigung nicht, dagegen raffinirt man dort das in anderen Ländern erzeugte Blei in einem Flammenofen. Der Silbergehalt der englischen Bleierze ist meistens sehr gering, zur Trennung wendet man das Pattinson'sche Verfahren an*).

Der französische Schmelzprozeß, wie er z. B. bei Poullaouen befolgt wird, ist dem der Bleiarbeit zu Wales ähnlich. Die Erze werden auf vertieften Heerden, unter fleißigem Umrühren, bei schwacher Rothglühhitze geröstet, wobei der Bleiglanz größten Theils in schwefelsaures Bleioxyd, weniger in Bleioxyd übergeht. Es werden dann kleine Kohlen aufgeworfen, und dadurch das Röstgut bei gesteigerter Temperatur reducirt, wonach das metallische Blei sich ausscheidet, welches man absticht, indem man das Unterschwefelblei, durch Aufstreuen von Kalk, zum Erstarren bringt und aus der Heerdgrube hinausstößt. Das mit ausfließende Unterschwefelblei wird in den Ofen zurückgebracht und das Rösten fortgesetzt, sodann wieder stärker erhitzt und so 6—7 mal abwechselndes Schmelzen und Rösten wiederholt. Die bleireichen Rückstände werden in Schachtöfen verschmolzen; die ganze Operation dauert 16 Stunden. In Savoyen verfährt man ebenso; das erstere Rösten dauert aber 9 Stunden lang, und es wird nur 4 mal abgestochen. Das so erhaltene Werkblei muß gereinigt werden, und dies geschieht, indem man Holzspäne in die flüssige Bleimasse giebt.

In Kärnthen benutzt man Flammenöfen mit geneigtem Heerde und erzielt beim Rösten auf 1 M.-G. schwefelsaures Bleioxyd 1 M.-G. unzersetzten Bleiglanz; erhöht unter fleißigem Umrühren des Röstguts die Temperatur angemessen, wodurch metallisches Blei (Jungfernblei) auf der geneigten Sohle des Ofens aussaigert, aber auch eine Umwandlung des

*) Anmerkung. Die jährliche Production Großbritaniens beträgt an Blei über 100000 Ctr.

unzersetzten Bleiglanzes in Bleivitriol stattfindet, wo dann die zweite Periode, das Bleipressen, beginnt, welches darin besteht, daß man das Schmelzgut bei gesteigerter Temperatur mengt, um eine Reduction zu bewirken. Dieses Verfahren besteht demnach in einem vereinigten Oxydations- und Reductionsprozeß, welcher große Uebung erfordert.

Zu Müsen und Lohe im Siegen'schen verschmelzt man die Erze des Stahlberges und zwar Bleiglanz mit eingesprengtem Fahlerz, Zinkblende und Kupferkies mit 50—60% Blei und 4—5 Loth Silber; ferner Fahlerz, nebst Spatheisenstein, mit 5—6 Loth Silber und Kupferkies, mehr oder weniger Silber enthaltend, und mit Quarz, Spatheisenstein und Thonschiefer einbrechend. Die Bleierze werden auf einer Holzunterlage zweimal 6 und 4 Wochen lang geröstet; die Fahlerze nur einmal mit Holz und Holzkohlen. — Die Schliche werden in Kalk eingebunden. Bei einer jährlichen Röstung von 3050,87 Ctr. Fahlerzen, 7155,35 Ctr. Bleierzen und 1188 Ctr. armen Kupfererzen wurden 25,95 Ctr. Klafter à 108 Fuß (rheinländisch) Holz, 566 Tonnen Holzkohlen, à $7^1/_9$ Cubikfuß, und 96,82 Ctr. Kalk verbraucht. Die Beschickungsschicht besteht gewöhnlich aus 10 Ctr. Bleierzen, 3 Ctr. Fahlerzen und 20 Ctr. Schlacken von zweitem oder drittem Bleisteindurchstechen, und man schlägt, je nach Bedürfniß, fahlerzhaltigen Spatheisenstein oder Hammerschlag, bei vorherrschendem Eisengehalt, kieselhaltige Krätze zu. Das Verschmelzen geschieht in Krummöfen und in einem Jahre werden zu 17747 Ctr., 39 Pfd. Erz mit 2080 Mark 10 Loth Silber, 1273 Tonnen Kohks verbraucht, indem man 2300 Ctr. 46 Pfd. Werkblei mit 8—10 Loth Silber im Ctr. zum Abtreiben erzielt. Das dabei erfolgende Blicksilber wird unter der Muffel fein gemacht; die Gold- und Silberglätte kommt in den Handel.

Ferner erzielt man 1347 Ctr. 50 Pfd. ersten Bleistein mit ½—7 Loth Silber, welcher in abwechselnden Schichten mit Holzkohlen zweimal geröstet und dann verschmolzen wird, woraus 133 Ctr. 20 Pfd. Werkblei, à 11 Loth Silber und 392 Ctr. 90 Pfd. zweiter Bleistein à 7 Loth Silber erhalten werden. Dieser Bleistein wird, wie der erste, abgeröstet und in Schichten zu 10 Ctr. mit 116 Ctr. 45 Pfd. Kupfererzen verschmolzen, woraus 56 Ctr. 70 Pfd. Werkblei à 13 Loth Silber und 317 Ctr. 19 Pfd. dritter Bleistein erhalten wurden. Der dritte Bleistein, abermals geröstet und auf Kupferstein verschmolzen, lieferte in einer Menge von 264 Ctr. 80 Pfd., 27 Ctr. Werkblei à 13 Loth Silber und 189 Ctr. Kupferstein, welcher auf Schwarzkupfer und Silber weiter verarbeitet wird (siehe Kupfer).

---

*) Anmerkung. Zu Müsen werden im Jahre 1852 1762 Ctr. Blei, 3280 Ctr. Glätte und 2519 Mark Silber, zu Lohe 1397 Mark Feinsilber, 1088 Ctr. Goldglätte, 1700 Silberglätte und 1304 Hartblei erzielt

Als Beispiel der vereinigten Röst- und Niederschlagarbeit, wie sie zu Müsen gehandhabt wird, mag noch erwähnt werden, daß auch auf den Freiberger Hütten Gemenge von Blei-, Kupfer- und Silbererzen in ähnlicher Weise verarbeitet werden. Man theilt die dort vorkommenden Erze in 2 Klassen. Diejenigen, welche so silberarm sind, daß sie nicht mit Vortheil durch Blei entsilbert werden können, werden der Roharbeit unterworfen, indem man den Silbergehalt in dem Producte der Schmelzung, dem Rohsteine, concentrirt. Die andere Klasse, die reichen Erze, werden der reichen Bleiarbeit unterworfen.

Das Rösten wird in Flammenöfen mit directer Steinkohlenfeuerung oder Gasfeuerung vorgenommen. Sehr silberreiche Erze kommen jedoch nicht zur Röstung, sondern werden gleich zur Beschickung gegeben. Die zu röstenden Erze sind silberhaltiger Schwefelkies (Dürrerz) eben solcher Bleiglanz mit 20% Blei und Kupfererze mit 6% Kupfer.

Bei der reichen Bleiarbeit beschickt man 100 Ctr. geröstetes Erz mit 30—40 Ctr. geröstetem eisenoxydreichem und silberhaltigem Rohstein; bei der armen Bleiarbeit mit 25—30 Ctr. Rohstein. Bei letzterer schlägt man auf 1 Pfd. Silber in der Beschickung 50—100 Pfd. Blei hinzu, entweder in Form von Glätte und Heerd, oder auch von ärmerem Werkblei und außerdem flußbefördernde Bleischlacken, in solcher Menge, daß sie dem Gewichte der Erzbeschickung gleichen, und neuerdings auch Kalkstein.

Die Beschickung wird durch Gattiren gewöhnlich so eingerichtet, daß sie 0,32% Silber und 20—25% Blei enthält. Sie wurde früher in einförmigen, jetzt wird sie in Doppelöfen verschmolzen. Die Producte sind: Werkblei, Bleistein mit Silbergehalt, Schlacke und zuweilen Speise, in welcher sich der Nickelgehalt der Erze mit Eisen und Arsen findet. Der Bleistein wird einer Operation unterworfen, die man das Verändern nennt, d. h. er wird in ungeröstetem Zustande mit seinem gleichen Gewichte Bleischlacken und bleiischen Vorschlägen durchgeschmolzen, wobei das entstehende Blei dem Stein das Silber theilweise entzieht. Man erhält bei diesem Schmelzen Veränderungswerkblei mit 6—13 Loth Silber, welches gewöhnlich in die Bleiarbeit zurückgegeben wird und Veränderungsbleistein, welcher mit 2—4 Loth Silber 10—15 Pfd. Blei und 4—10 Pfd. Kupfer im Ctr. in die eigentliche Bleisteinarbeit kommt, d. h. er wird einer Röstung in Stadeln unterwofen, und dann mit kieselerdehaltigen Rohsteinschlacken (50%) mit Schlacken von der Bleisteinarbeit selbst mit Schwarzkupferschlacke, bleiischen Vorschlägen nebst etwa mit 6% Kupfer haltenden Kupfererzen beschickt und liefert Werkblei, Kupferstein mit 7 oder 28% Blei, 0,12% Silber, 28—37% Kupfer und 15—24% Eisen, welcher entweder in Stadeln geröstet und auf silberhaltiges Schwarzkupfer verarbeitet wird,

oder zuvor bei geringem Silber- und zu bedeutendem Bleigehalt, nach vorheriger Röstung, in Schachtöfen gespurt wird. Das Werkblei ist meistens sehr unrein und wird dann in diesem Falle wieder in die Bleiarbeit gegeben. Die Schlacken, welche bei dem Schmelzprozeß fallen, werden bei dem Roh- und Bleisteinschmelzen zugeschlagen.

Endlich ist noch eine Methode, nämlich die Bleiarbeit in schottischen Heerden zu erwähnen, welche sich von der in Flammenöfen nur dadurch unterscheidet, daß nach dem Rösten des Bleiglanzes in Flammenöfen oder Stadeln, in einem niedrigen Ofen, jener Theil des Prozesses eingeleitet wird, welcher mit dem starken Erhitzen der Röstproducte in Flammenöfen übereinstimmt und das Abscheiden des metallischen Bleis durch die Einwirkung von Schwefelblei auf Bleioxyd und schwefelsaures Salz bezweckt. Fig. 30 A u. B stellen solchen schottischen Ofen dar; er ist etwa von 3 Fuß Höhe. Die

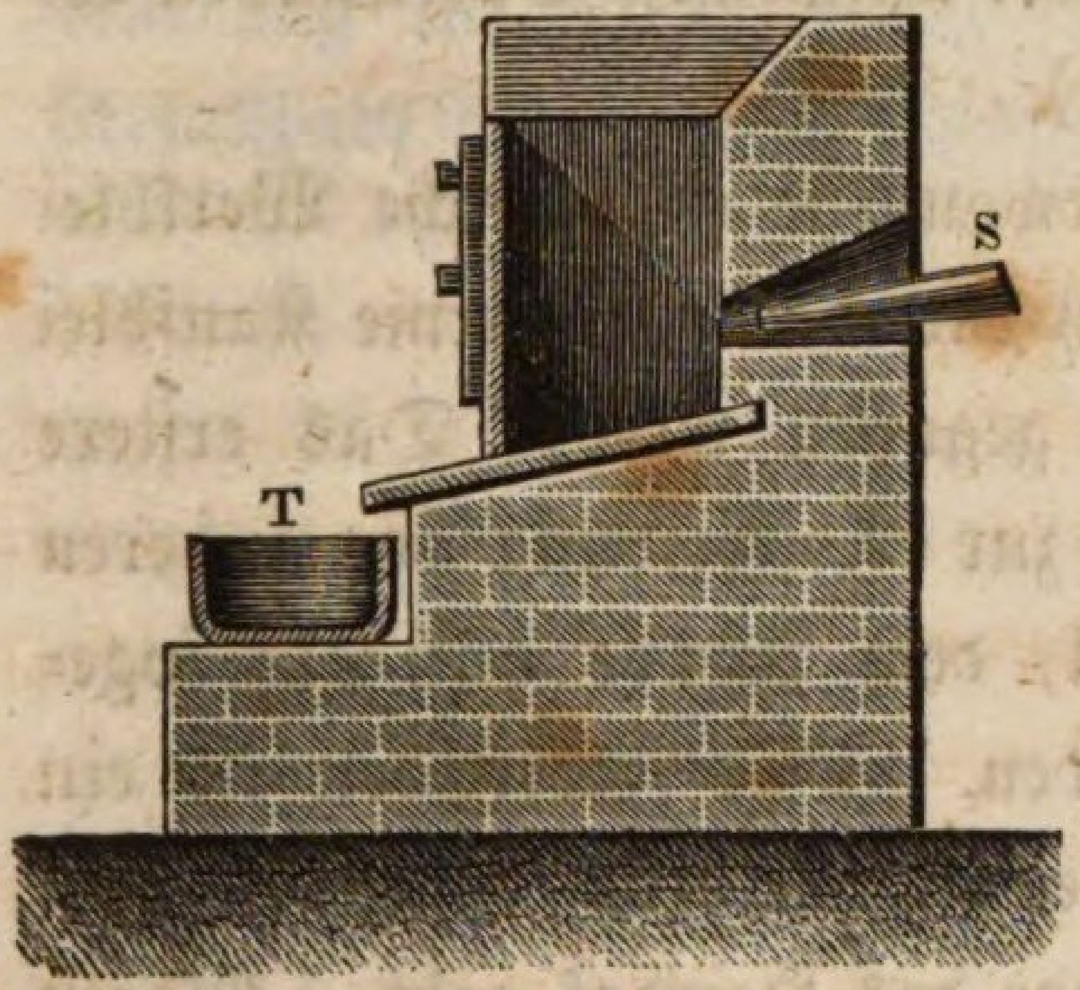


Fig. 30 A.

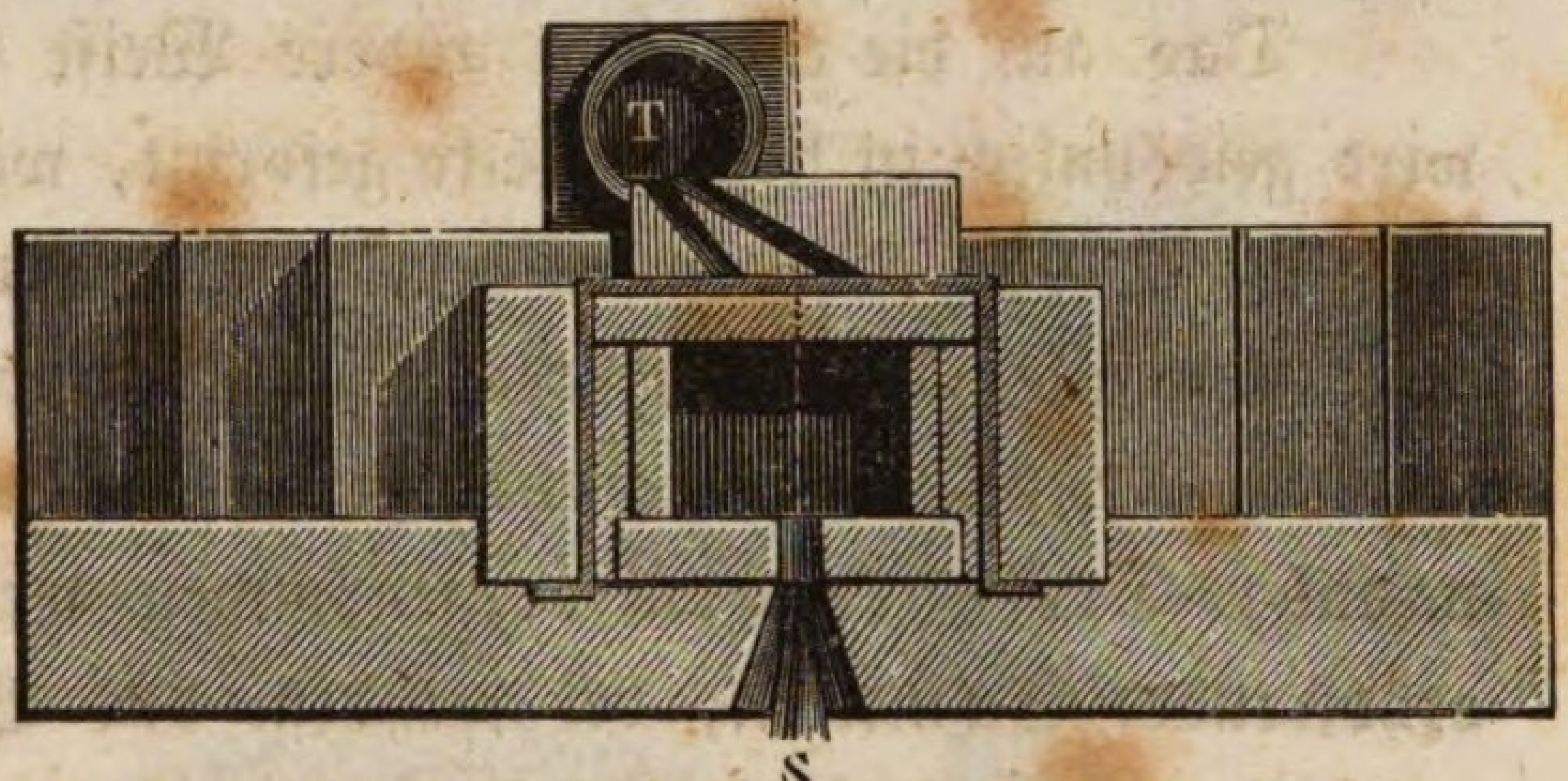


Fig. 30 B.

Die Schachtwände, aus Gußeisen, sind vorn nahezu ganz offen und mit einer geneigten offenen Platte versehen, auf welcher 2 Rinnen das flüssige Blei in einen Vortiegel T leiten. Die offene vordere Seite wird mit Torfziegeln zugesetzt; zur Vermeidung einer zu hohen Temperatur werden auch vor die Form S einige Torfziegeln gebracht und der Ofen wird dann mit Kohks gefüllt. Ist die Flamme durchgeschlagen, so giebt man Rückstände von vorigem Schmelzen auf, bedeckt diese mit Kohks oder Torf und bringt darüber 15—20 Pfd. gerösteter Erze. Sobald die Masse vor die Form tritt, wirken Bestandtheile auf die Masse ein; es saigert etwas Blei aus. Die zähflüssige Masse wird aus dem Ofen gezogen und wieder hineingebracht, wieder mit Kohks und Erz besetzt und so ununterbrochen fortgefahren. Es bildet sich hierbei auch Unterschwefelblei, wird aber durch Saigern in Einfach-Schwefelblei und Metall zerlegt.

100 Pfd. Erz liefern bei einem unbedeutenden Aufwand an Brennmaterial 65 Pfd. Blei und 20—30 Pfd. Rückstände. — In 12 Stunden erfolgen ungefähr 24 Ctr. Blei. Diese schottischen Oefen sind jedoch nicht

allein in England, sondern auch an andern Orten z. B. zu Bleiberg in Kärnthen in Anwendung gekommen.

Die Gewinnung des Bleis aus oxydirten Erzen, hauptsächlich aus dem Weißbleierz, seltener aus dem Bleivitriol ist sehr einfach und wird in einem reducirenden Schmelzen in Schacht- oder Flammenöfen mit passenden Schlackenzuschlägen vorgenommen, da aber das Weißbleierz gewöhnlich nur in untergeordneter Menge mit Bleiglanz vorkommt, so wird dann keine besondere Rücksicht darauf genommen, sondern man macht es mit dem Bleiglanz zusammen zu Gute. — In England benutzt man Flammenöfen mit Sumpf und hoher Feuerbrücke; in der Eifel behandelt man das Weißbleierz mit Kalk und Frischschlacken in Krummöfen; auf den Altaischen Hütten benutzt man Sumpföfen von 12 Fuß Höhe. Man schlägt dort Schwerspath, Seesalz und Kalkstein zu. (Ueber die Gewinnung von metallischem Blei aus dem als Nebenproduct bei chemischen Operationen erzielten schwefelsauren Bleioxyd siehe bei diesem).

Das auf die eine oder andere Weise gewonnene silberreiche Werkblei wird gewöhnlich in kleine Blöcke geformt, während das silberarme Kaufblei in große Blöcke oder linsenförmige Scheiben gegossen wird. Das erstere muß nun zur Trennung des Silbers und zur Abscheidung der anderen fremden Metalle einer besonderen Treibarbeit, dem Abtreiben auf sogenannten Treibheerden vorgenommen werden. Das Abtreiben ist ein oxydirendes Schmelzen, bei welchem das Blei in Bleioxyd (Glätte) umgewandelt, theils abfließt, theils in die Unterlage des Heerdes geht. Wegen der geringen Verwandtschaft des Silbers zum Sauerstoff bleibt ersteres in metallischem Zustande zurück, wiewohl es sich nicht vermeiden läßt, daß gleichzeitig etwas Silberoxyd entsteht, welches sich, mit Bleioxyd gemengt, in der Glätte, findet. Je größer der Silbergehalt des Werkbleis ist, um so beträchtlicher erscheint der durch dieses Verhalten bedingte Verlust an Silber. Gegen Ende des Oxydationsprozesses bildet sich daher eine silberreichere Glätte als zu Anfange. Bei Gegenwart von anderen Metallen werden die oxydirten Erze, wie z. B. Kupfer, Antimon, Wismuth, von der flüssigen Glätte aufgelöst, und so läßt sich sehr leicht eine Trennung der oxydirten Metalle von den nicht oxydirten bewerkstelligen.

Der Treibheerd, Fig. 31 A und B, ist eine Art Flammenofen mit rundem, kesselförmig vertieftem Heerde x, mit einer beweglichen Kuppe C von Eisen, welche im Innern mit feuerfestem Thon ausgekleidet ist und so eine bewegliche Haube, welche durch einen Krahn leicht abgehoben werden kann, darstellt. Der Heerd selbst ist aus Kalkmergel oder ausgelaugter Asche geschlagen. Die Flamme streicht von der Rostfeuerung F mittelst der Feuerbrücke über den fast runden Heerd x und von da aus dem Ofen. — m ist

die Eintragsöffnung; zwei Oeffnungen r r dienen zur Aufnahme der Düsen, eines Gebläses und ihnen gegenüber befindet sich eine Oeffnung o, durch welche die entstehende Bleiglätte aus dem Ofen fließt, weshalb sie Glättegasse genannt wird. Sobald das Werkblei in hinreichender Menge eingetragen worden ist, setzt man mittelst des Krahns k die Haube auf und bringt das Metall durch Schüren der Feuerung in Fluß, wobei sich eine schwer schmelzbare Haut auf dem Metallbade bildet, welche Schwefelblei, Bleioxyd und andere fremde Metalle

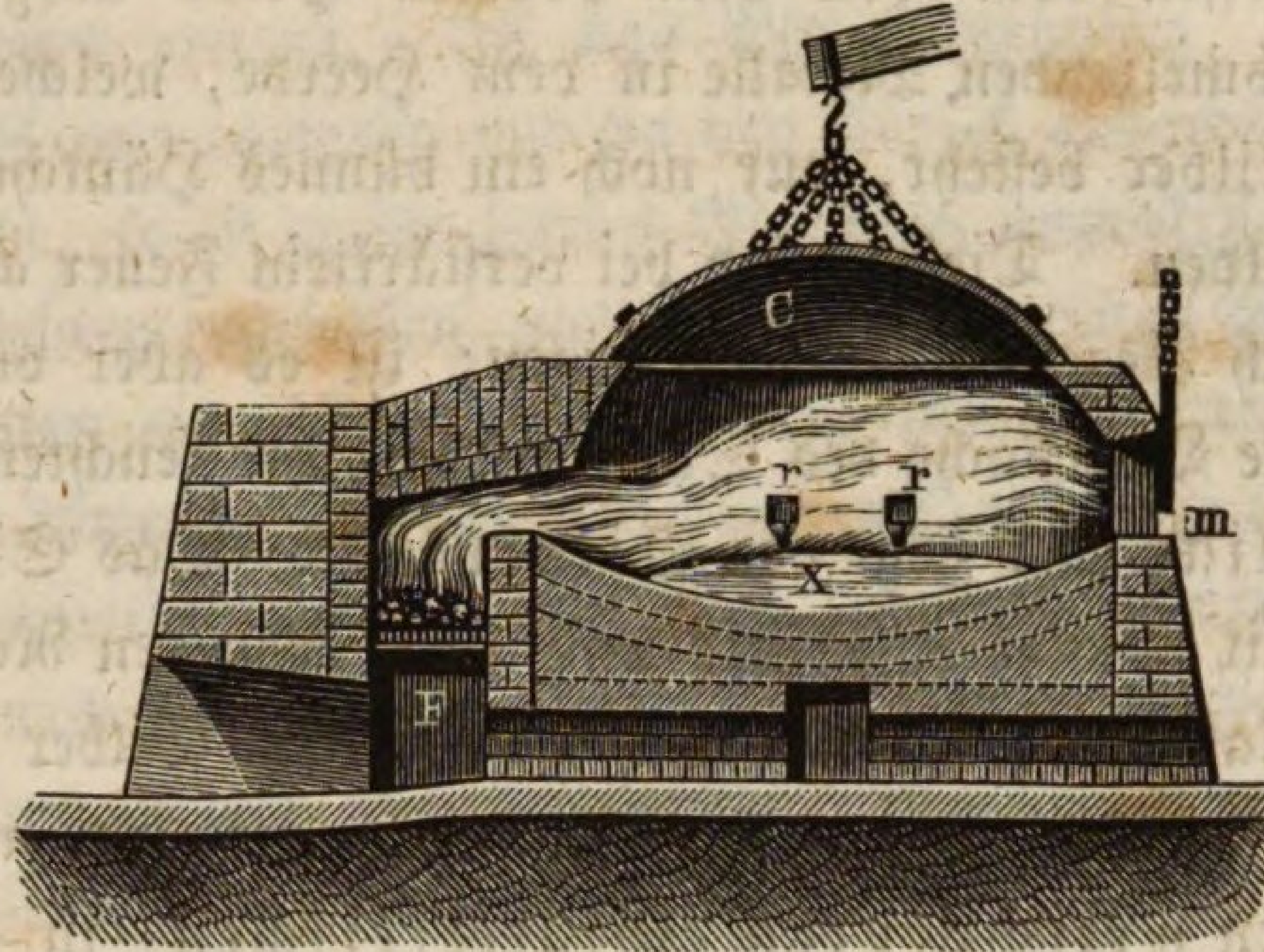


Fig. 31 A.

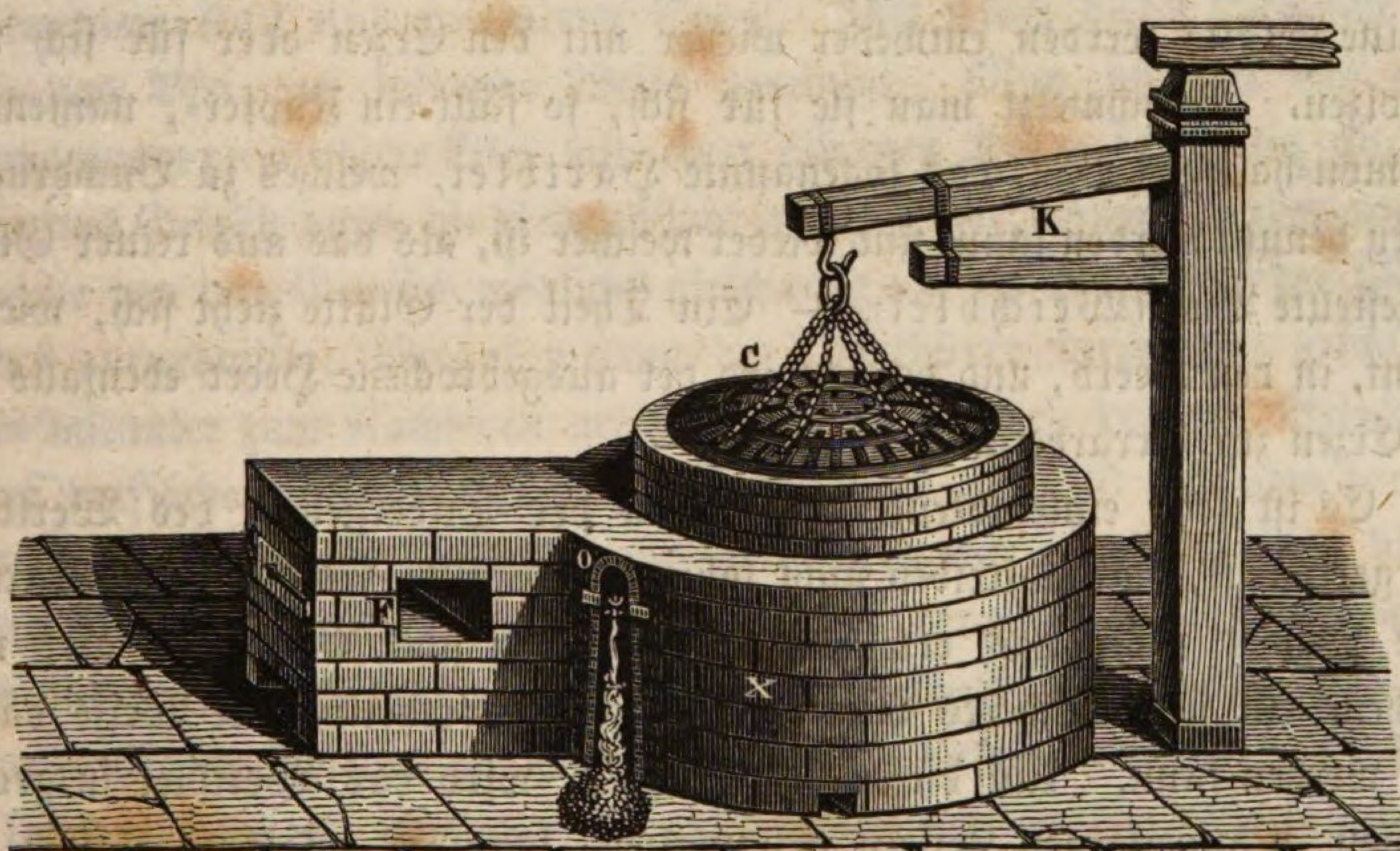


Fig. 31 B.

enthält. Diese schlackenartige Masse, schwarzer Abstrich genannt, wird abgezogen; nach deren Entfernung wird das Gebläse in volle Wirksamkeit gesetzt und das nun entstehende Bleioxyd wird immer reiner und lichter; ist es aber dennoch schwarz gefärbt, so läßt man zuvor einen zweiten Abstrich erfolgen, bis die helle Farbe der Glätte oder des Bleioxyds die Reinheit derselben anzeigt. Die Glätte wird nun durch das Gebläse gegen die Glättgasse getrieben, wo sie abfließt. In dem Maße als sich das flüssige Metall vermindert, schneidet man den Heerd tiefer ein; jedoch wird ein Theil des Bleioxyds vom Heerde aufgesaugt.

Ist das Blei fast vollständig zu Bleioxyd oxydirt und als Glätte abgeflossen oder von dem porösen Heerd aufgesaugt, so kann sich auf dem schmelzenden Metalle in dem Heerde, welches dann zum größten Theil aus Silber besteht, nur noch ein dünnes Häutchen von geschmolzenem Bleioxyd bilden. Dieses wird bei verstärktem Feuer abgetrieben und ist Ursache, daß sich Regenbogenfarben zeigen; ist es aber vollständig entfernt, so zeigt sich die Oberfläche des Silbers rein und leuchtend, und man sagt, das Silber blickt oder zeigt den Silberblick. Das Silber wird dann durch Begießen mit Wasser abgekühlt und einer weiteren Reinigung dem Feinbrennen oder Raffiniren unterworfen, wovon beim Silber die Rede sein wird.

Die gewonnene Glätte wird entweder als solche verwerthet, oder durch den Frischprozeß (Glättefrischen) in Schacht-, Flamm- oder Heerdöfen mittelst Kohle zu metallischem Blei reducirt und liefert das sogenannte Frischblei, welches in Mulden gegossen wird. Die in der letzten Periode des Treibprozesses fallende Glätte ist silberhaltig und liefert deshalb ein silberhaltiges Blei, welches zum Abtreiben kommt. Der Abstrich und die unreine Glätte werden entweder wieder mit den Erzen oder für sich verschmolzen. Verschmelzt man sie für sich, so fällt ein Kupfer-, namentlich Antimon-haltiges Blei, das sogenannte Hartblei, welches zu Buchdruckerlettern benutzt werden kann, und wieder weicher ist, als das aus reiner Glätte dargestellte Blei (Weichblei). — Ein Theil der Glätte zieht sich, wie erwähnt, in den Heerd, und daher wird der ausgebrochene Heerd ebenfalls mit den Erzen zur Verarbeitung gebracht. —

Es ist sehr einleuchtend, daß wenn der Silbergehalt des Werkbleis sehr gering ist, das Abtreiben nicht lohnend ausfällt. Für solche silberarmen Erze wendet man das erwähnte Pattinson'sche Verfahren an, nach welchem ein silberreicheres Werkblei auf eine vortheilhaftere Weise dargestellt werden kann. Um dieses auszuführen, wird das Werkblei in großen Massen in gußeisernen Kesseln geschmolzen, langsam erkalten gelassen und stets umgerührt, wodurch unvollkommen entwickelte Krystalle sich abscheiden, welche man mittelst eines erhitzten Schaumlöffels wegnimmt. Diese Krystalle bestehen aus einem Blei, welches weit ärmer an Silber ist, als es vorher war, da sich fast alles Silber in dem flüssigen Metallbade findet, von dem es durch Abtreiben getrennt werden kann, wobei aber ein weit geringerer Bleiverlust stattfindet, indem weit weniger Blei auf den Treibheerd aufgesetzt wird.

Von der Prüfung der Reinheit des Bleis und Erkennung, wird bei dem Bleioxyd die Rede sein; bevor aber die Anwendung zur Sprache kommt, mag erwähnt werden, daß, um aus dem Hartblei Weichblei zu erzielen, dasselbe gewöhnlich bisher im Flammenofen geröstet wurde, wodurch die Bei-

mengungen (Antimon, Kiesel, Kupfer, Zinn, Arsen und Schwefel ꝛc.) allmählig oxydirt und theils verflüchtigt, theils auch als Schlacke oder als Gekrätz von dem Metall abgezogen werden. Ist das Blei silberhaltig, so geht auf diese Weise aber viel Silber verloren und da der Prozeß außerdem viel Kosten und Zeit beansprucht, so ist er für hartes Blei ganz unpraktisch. Man hat daher ein neues Verfahren empfohlen, nach welchem allerdings das Blei auch in einem Flammenofen eingeschmolzen und dort der Oxydation unterworfen wird, aber in weit kürzerer Zeit von den fremden Beimengungen befreit wird, während man gleichzeitig fast alles Antimon gewinnt, welches nach dem früheren Verfahren durch Verflüchtigung verloren geht. Außerdem ist dies Verfahren wohlfeiler und liefert ein sehr reines und geschmeidiges Blei; es kann in gewöhnlichen Calciniröfen bewerkstelligt werden. Bei einem Gehalte von 3—15% Antimon wendet man zur Reinigung des Hartbleis ein Gemisch von 3 Thl. Natronsalpeter, 4 Thl. calcinirter Soda und 4 Thl. gebranntem Kalk an. Für Blei, welches nur 2—3% Antimon und $^1/_2$—$1^1/_2$% Kiesel enthält, benutzt man eine Mischung von gleichen Theilen gebranntem Kalk und calcinirter Soda. Mit Hülfe dieser Gemische wird nun das Blei auf folgende Weise gereinigt. Man schäumt das eingeschmolzene und probirte Blei mit einer eisernen Kratze sorgfältig ab, und zieht das Gekrätz durch die Arbeitsthür in den Ofen; darauf werden mehrere Pfunde von dem Gemisch möglichst gleichartig auf der Oberfläche des Metallbades ausgebreitet; hierauf werden die Ofenthüren kurze Zeit geschlossen, aber mitunter zum Nachsehen geöffnet, ob ein gelblich braunes Gekrätz auf der Oberfläche sich zeigt, wie es gewöhnlich nach 12—20 Minuten der Fall ist; dann werden die Thüren wieder geschlossen und es wird frisches Brennmaterial in die Feuerung gegeben. Sobald der Rauch verschwunden ist, und das Feuer hell brennt, wird die Kruste sorgfältig von dem Blei abgezogen und eine Portion des Salzgemisches auf dieselbe gestreut. Dies wird so lange wiederholt, bis man es vollkommen geschmeidig und dehnbar erkannt hat. — Je mehr der Reinigungsprozeß sich seinem Ende nähert, und jemehr die Unreinigkeiten abnehmen, um so hellbrauner wird das Gekrätz. Zur Reinigung von 9—10 Tonnen Hartblei, welche in 24 Stunden verarbeitet werden können, sind von dem ersten Gemisch etwa 55 Pfd., von dem andern hingegen 40—60 Pfd. erforderlich. Das Zugutemachen des Gekrätzes, besonders auf Antimon, wird in einem gewöhnlichen Reductionsofen ausgeführt.

Anwendung.

Die Anwendung des Bleis ist bekanntlich eine sehr ausgedehnte; man benutzt es sowohl zur Fabrikation des Flinten- oder des Bleischrots, als auch zum Gießen von Kugeln, zu Legirungen, bei hüttenmännischen Prozessen, zum Ausbringen gewisser Metalle, z. B. des Silbers und Goldes, zur Darstellung des Bleizuckers, der Mennige, des Bleiweißes &c. Ferner dient es in Form von Bleiplatten zu Siedepfannen für Schwefelsäure, Vitriol, Alaun, zu Bleikammern für die Fabrikation der englischen Schwefelsäure; ferner zu Röhren, Retorten, in dünnen Blättchen zum Einwickeln des Schnupftabacks &c.

Unter den Bleilegirungen ist das Schnellloth der Klempner, aus gleichen Theilen Blei und Zinn bestehend, zu erwähnen, ferner die zu Orgelpfeifen benutzte Legirung, welche aus 96 Thl. Blei und 4 Thl. Zinn besteht. Die Legirung zu Schiffsnägeln aus 3 Thl. Zinn, 2 Thl. Blei, 1 Thl. Antimon zusammengesetzt ist. Das Calain der Chinesen soll aus 126 Thl. Blei, 17,5 Thl. Zinn, 1,25 Thl. Kupfer und einer Spur Zink bestehen, eine Legirung, aus welcher die dünnen Blättchen verfertigt werden, welche zum Ausfüttern der Theekisten dienen. Mit dem Antimon bildet das Blei Legirungen in verschiedenen Verhältnissen, z. B. das Letternmetall, wobei man mit Nutzen Hartblei anwendet. Auf 1 Thl. Antimon finden sich in dem verschiedenen Letternmetall 3, 5, 8 — 16 Thl. Blei. Eine vorzügliche, aber etwas theure Schriftlegirung besteht aus 10 Thl. Blei, 2 Thl. Antimon und 1 Thl. Wismuth. Namentlich wird aber eine Legirung von den Schriftgießern benutzt, welche aus 75 Thl. Blei, 20 Thl. Antimon, 5 Thl. Zinn besteht. Eine andere Legirung, aus 112 Thl. Blei, 18 Thl. Antimon, 3 Thl. Zinn zusammengesetzt, bildet das Stereotyp-Metall. Auch die Weißgießer benutzen eine Legirung von Blei, Antimon und Zinn.

Zur Herstellung von Flintenschrot wird Blei mit einem Zusatz von 0,3 — 0,8% Arsenik benutzt, und zwar hat man bei Anwendung von Hartblei etwas weniger des Zusatzes, als von reinem Blei zu nehmen. Das Blei wird für diesen Zweck in gußeisernen Kästen geschmolzen, indem man die Temperatur unter Bedeckung der Oberfläche mit Kohlenpulver bis zur Rothgluth steigert. Das Arsenik wird in grobes Papier gewickelt und in das geschmolzene Blei eingetragen, worauf man die Masse gut durch einander rührt. So wie das Metallgemisch etwas abgekühlt ist, schöpft man es in Durchschlägen von Eisenblech und läßt es aus einer bedeutenden Höhe (für feine Sorten 120 Fuß, für gröbere 180) in Wasser fallen, welches, um die Oxydation der Schrotkörner an der Luft zu verhindern, auf 100 Thl. 0,025 Thl. Schwefelnatrium gelöst enthält. Da die Schrote in Tropfen herunterfallen müssen, so sind zur Fabrikation Thürme oder Schachte erfor-

derlich, und da größere Tropfen langsamer erstarren, so muß gröberes Schrot eine größere Höhe durchfallen, als kleineres.

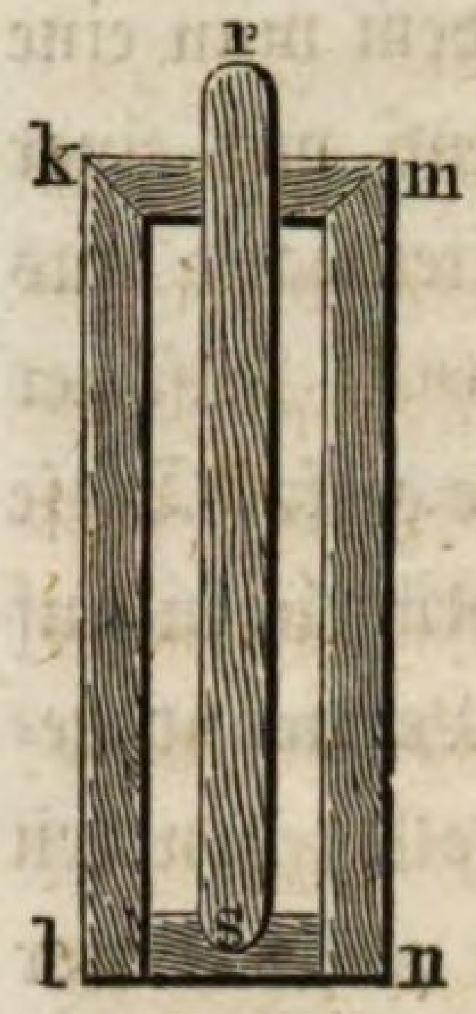
Auf eine andere Weise stellt man das Bleischrot dar, indem man eine horizontale Scheibe auf einer vertikalen Spindel befestigt und mit einer siebartig von beliebiger Feinheit durchlöcherten aufrechten Seitenwand aus Messingblech versehen, mit einer Randgeschwindigkeit von 1000 Fuß per Minute, dreht und die geschmolzene Schrot-Legirung auf dieselbe gießt. Diese wird nun durch die Löcher der Seitenwand in gleich großen Kügelchen auf einen um die Scheibe kreisförmig angebrachten Schirm aus Leinwand geworfen. Die entstandenen Kügelchen sondert man durch Abrollen von den nicht runden Theilen, sortirt die Schrotkörner durch Siebe von verschiedener Oeffnung und polirt und glättet sie, indem man sie mit Granitpulver in eine Tonne bringt, welche sich um ihre Achse dreht.

Zur Anfertigung des Bleiblechs und der Bleitafeln, wird das Blei in gußeiserne oder in Blechformen gegossen, oft aber auch auf einem aus eichenen Bohlen gefertigten mit feinem Sande gleichförmig belegten Gießtische, welcher an drei Seiten mit überstehenden Rändern versehen ist, auf welchem nach erfolgtem Gusse ein Abstreichlineal hingeleitet, wodurch das Blei schnell fortgeführt und das überflüssige abgestrichen wird. Sehr vortheilhaft sind zu einem solchen Gusse möglichst glatte Tafeln einer dicken Sandsteinplatte von feinem Korn, am Rande mit einer hölzernen Einfassung versehen. Tabacksblei gießt man über Leinwand, welche in einem dünnen Rahmen ausgespannt, mit Kreide und Eiweiß bestrichen wird. Die Chinesen sollen das zum Verpacken des Thees benutzte dünne Blei durch Gießen auf mit Papier belegten Ziegeln und Pressen erzielen.

Sehr dünne Bleiplatten werden durch Walzen ausgestreckt, für welchen Zweck das Walzwerk leichter construirt sein muß, als für Eisenblech. Hinter den Streckwalzen liegen mehrere dünne hölzerne Leitwalzen, um das Verbiegen der unter den ersteren hervortretenden Bleitafeln zu verhindern.

Die Bleiröhren werden entweder mit Nath oder ohne Nath gefertigt, erstere löthet man dann entweder, mittelst einer Legirung von Blei und Zinn ($^1/_4$ oder $^1/_5$ Zinn) oder auch mit reinem Blei mittelst des Wasserstoffgasgebläses zusammen; letztere werden durch Pressen oder Ziehen über den Dorn dargestellt. Nach letzterer Methode stellt man den Dorn r s (Fig. 32) in eine gußeiserne Form k l m n und gießt dieselbe voll Blei, wodurch ein Bleicylinder erhalten wird, welchen man auf einer horizontalen Ziehbank, wie Draht sammt dem Dorn durch ein Zieheisen langsam auszieht. Zum Pressen der Bleiröhren benutzt man einen gußeisernen Cylinder, welcher mit einem Loche im Deckel versehen ist, gleich dem äußern Durchmesser der Röhre. In dem Cylinder bewegt sich ein Kolben mit einem concentrisch

in ihm befestigten Dorne, welcher, dem innern Durchmesser der Röhre entsprechend, durch die Oeffnung im Deckel hervorragen muß, wodurch ein


Fig. 32.

Ring gebildet wird. Füllt man nun den Raum im Cylinder mit geschmolzenem Blei und preßt, so erhält man ein Bleirohr, welches aus der Oeffnung im Deckel hervortritt. — Die Anwendung von Bleiröhren für Wasserleitungen ist nicht zu empfehlen, da Versuche gelehrt haben, daß sowohl Fluß- als Brunnenwasser nach einiger Zeit Blei aufnehmen. Manche weiche Massen sollen zwar gar keine Wirkung auf Blei äußern, andere aber desto mehr, und diese Lösungsfähigkeit wird einem Gehalt an salpetersaurem Ammoniak zugeschrieben, welches seine Bildung einem Stickstoffgehalt verdankt, der wohl dem Fluß- und Brunnenwasser größerer bewohnter Orte nicht fehlen dürfte.

Verbindungen des Bleis.

Das Blei geht mit dem Sauerstoff vier Verbindungen ein, und bildet ein Bleiunteroxyd, Bleioxyd, Bleisesquioxyd und Ueberoxyd.

Das Bleiunteroxyd (Pb_2O; in 100 Thl. 96,28 Blei, 3,72 Sauerstoff) stellt ein schwarzes Pulver dar, welches durch Säuren in Bleioxyd und Metall zerlegt wird und bildet sich, in Form einer grauen Haut, wenn Blei an der Luft liegt, besonders wenn es derselben im geschmolzenen Zustande ausgesetzt wird (Bleiasche). Im reinen Zustande erhält man es durch Erhitzen von kleesaurem Bleioxyd als Rückstand, während Kohlensäure und Kohlenoxydgas entweichen. Jenes graue Häutchen ist hingegen nie rein, sondern mit Bleioxyd und Bleimetall gemengt.

Bleioxyd (PbO; in 100 Thl. 92,83 Blei, 7,17 Sauerstoff). Diese Verbindung zeigt, je nach der Art und Weise ihrer Darstellung, eine verschiedene Farbe und ist gelb, roth oder auch farblos. In reinem Zustande stellt sie ein gelbes Pulver (Massikot) dar, geschmolzen erscheint sie als eine röthlich-gelbe, aus krystallinischen Schuppen bestehende Masse und stellt so die erwähnte Bleiglätte, auch Glätte, Silberglätte oder Goldglätte genannt, dar. Bei höherer Temperatur schmilzt sie zu einem gelben durchsichtigen Glase, dem Bleiglase, an der Luft nimmt sie Kohlensäure auf; bei erhöhter Temperatur auch wohl Sauerstoff und verwandelt sich in Mennige. Durch Kohle und Wasserstoff läßt sie sich leicht reduciren, mit Wasser kann sie sich zu Bleioxydhydrat verbinden (PbO, HO). In der Glühhitze verbindet sie sich mit Alkalien, als Hydrat schon bei gewöhnlicher Temperatur und spielt in diesen Verbindungen die Rolle einer Säure. Sie löst sich leicht in Säuren und bildet mit ihnen die Bleioxydsalze.

Als Massikot erhält man das Bleioxyd durch Glühen des salpetersauren Bleioxyds oder im Kleinen durch Glühen des kleesauren Bleioxyds; aber auch, wenn Blei auf dem Heerde eines Flammenofens vorsichtig erhitzt wird, verwandelt es sich, wenn auch zuerst in Bleiasche, bald in gelbes Bleioxyd, welches zerrieben und durch Abschlämmen gereinigt, namentlich früher unter dem Namen Massikot in den Handel kam und ehe das Chromgelb bekannt war, als gelbe Malerfarbe benutzt wurde. Es ist leicht einleuchtend, daß bei der Darstellung des Massikots eine zu hohe Temperatur vermieden werden muß, weil sonst das Oxyd schmilzt und dadurch in Glätte umgewandelt wird. Außerdem erhält man ein schön gelbes Bleioxyd durch Erhitzen von Bleiweiß, auf einer Eisenplatte. Durch Vermischen einer siedenden Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit einer gleichfalls siedenden Kalilösung erhält man das Bleioxyd in gelben Blättchen.

Die Bleiglätte wird, wie beim Gewinnungsprozeß erwähnt worden ist, beim Abtreiben des Bleis vom Silber im Großen gewonnen, wiewohl sie so erhalten mit Kupferoxyd, Antimonoxyd, kieselsaurem Bleioxyd ꝛc. auch Silberoxyd verunreinigt ist. Sie läßt sich aber auch direct durch Oxydation des geschmolzenen Bleis darstellen. Die Glätte, welche sich im Anfange des Abtreibens findet, ist von dunkler Farbe und ziemlich unrein; sie heißt schwarze Glätte. Für die beste Sorte der Glätte gilt die englische, welche von röthlicher Farbe und mit vielen glänzenden Punkten übersäet ist; die deutsche vom Harz und Freiberg ist von gelber Farbe. Die blaßgelbe Glätte heißt gewöhnlich Silberglätte; die in röthlichen Schuppen vorkommende, Goldglätte. Diese Sorte wird durch Schmelzen und Erkalten der Glätte erzeugt, wobei die Oberfläche schnell erstarrt. Bald darauf schwellt die Masse auf, die Decke wird durchbrochen, es entweicht Gas, und rothe schuppige Glätte ist entstanden. Meistens ist die käufliche Glätte mit kleinen Mengen von kohlensaurem Bleioxyd verunreinigt, welche durch Anziehung der Kohlensäure aus der Luft entstanden sind. Sie wird daher, mit Säuren übergossen, aufbrausen. Von Kupferoxyd läßt sie sich durch Behandlung einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak befreien. Sie findet hauptsächlich Anwendung zur Glasur des Töpferzeuges, zur Darstellung von Bleizucker, zur Bereitung von Firniß, Kitt und Pflastern. (Prüfung der Reinheit siehe weiter unten).

Das Bleioxydhydrat wird als weißes Pulver erhalten, wenn man eine Bleisalzlösung mit Kali- oder Natronlauge fällt und den Niederschlag längere Zeit mit etwas überschüssiger Lauge einer gelinden Wärme aussetzt. Auch beim Eingießen einer Auflösung von Bleizucker in Ammoniakflüssigkeit kann das Hydrat, und zwar in Krystallen erhalten werden. Die Zusammensetzung dieses Hydrats entspricht 3 PbO, HO. Ueber 100° erhitzt,

giebt es das Wasser ab. Der Luft ausgesetzt, zieht es wie das gepulverte Bleioxyd allmählig Kohlensäure an.

Bleisesquioxyd ($Pb_2 O_3$; in 100 Thl. 89,62 Blei und 10,38 Sauerstoff) ist ein röthlich-gelbes, der Bleiglätte ähnliches Pulver, welches an der Luft leicht Kohlensäure anzieht und durch stärkere Säuren in Oxyd und Ueberoxyd zerlegt wird. Man erhält dasselbe, wenn man eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit Natronlauge vermischt, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat und dann die Flüssigkeit mit unterchlorigsaurem Natron versetzt.

Bleiüberoxyd (PbO_2; in 100 Thl. 86,62 Blei und 13,38 Sauerstoff) stellt ein dunkelbraunes Pulver dar, welches sich in der Natur als Schwarzbleierz findet und beim Glühen die Hälfte des Sauerstoffs entläßt. Es ist in Wasser unlöslich, entzündet sich mit Schwefel zusammengerieben, unter Bildung von schwefliger Säure und Schwefelblei. Es nimmt schweflige Säure unter einer, oft bis zum Glühen sich steigernden Temperatur auf, indem sich schwefelsaures Bleioxyd bildet. Mit Salzsäure übergossen, erzeugt es unter Entwicklung von Chlor, Chlorblei und Wasser.

Am einfachsten erhält man das Ueberoxyd, indem man Mennige mit verdünnter Salpetersäure, einer gelinden Wärme aussetzt. Es löst sich salpetersaures Bleioxyd auf, während Bleiüberoxyd zurückbleibt; ferner durch Vermischen einer Lösung von 4 Thl. Bleizucker mit einer Lösung von $3^1/_2$ Thl. krystallisirtem kohlensaurem Natron und Einleitung von Chlorgas.

Als dieser letztern ähnliche Methoden sind für die unten erwähnte Anwendung besonders folgende drei empfohlen worden. 1 Thl. reines Bleiweiß wird mit Wasser zu einem zarten Brei gerieben und dann mit einer klaren Lösung von $1^1/_4$ Thl. Chlorkalk gekocht, wobei Kohlensäure entweicht, während sich Bleiüberoxyd und Chlorcalcium bilden, welches letztere durch Auswaschen entfernt werden kann. Zweitens kann man fein geschlämmte Glätte auf die angegebene Weise mit Chlorkalklösung, endlich dicke Mennige mit derselben behandeln und wird dann auch in beiden letzten Fällen Bleiüberoxyd erhalten. Bei Anwendung von Mennige ist nur die Hälfte der Chlorkalklösung erforderlich. Das erste Verfahren liefert ein besonders zartes Product; die beiden letzteren Methoden zeichnen sich jedoch durch Wohlfeilheit aus.

Ferner kann man einfach-essigsaures Beioxyd mit einer zur vollständigen Zersetzung des Bleisalzes unzureichenden Menge einer frisch bereiteten klaren Chlorkalklösung in der Siedhitze versetzen; nach längerem Erhitzen und Trennung des Niederschlags muß dieser noch mit Chlorkalklösung gekocht werden. Sodann läßt sich diese Verbindung auch durch Zusammenschmelzen von Bleioxyd mit chlorsaurem Kali und Auswaschen der geschmolzenen Masse mit

Wasser erzielen, wodurch die Verbindung krystallisirt gewonnen wird. Es bildet mit Wasser ein gelbes Hydrat und verbindet sich mit Kali zu schönen durchsichtigen Krystallen.

Bemerkenswerth ist die durch Bleiüberoxyd erzeugte galvanische Metallfärbung, welche bereits beim „Kupfer" angedeutet worden ist. Bringt man nämlich in eine vollkommen gesättigte Auflösung von Bleioxyd (Bleiglätte) in Aetzkali, eine Platte, die mit der Anode einer galvanischen Batterie in Verbindung steht, während ihr gegenüber eine Platinplatte als Kathode dient, so wird auf der Platte Bleiüberoxyd abgelagert, und die Farbe ändert sich mit der Dicke der Schicht. Hält man die Spitze ruhig über eine Stelle, so entstehen um dieselbe herum die bekannten Nobili'schen Farbenringe.

Anwendung.

Das Bleiüberoxyd wird zur Fabrikation der Zündwaaren in großer Menge angewendet. — Ist das Bleiüberoxyd zu diesem Zwecke mittelst Chlorkalk bereitet worden, so ist nothwendig, das gut ausgewaschene Präparat auf seine Güte zu prüfen; — so wie nämlich beim Behandeln desselben mit verdünnter Salpetersäure noch Kohlensäure entweicht, muß es nochmals mit etwas Chlorkalklösung gekocht werden.

Mennige. Diese rothe Oxydationsstufe des Bleis stellt ein geruch- und geschmackloses Pulver dar, welches in Wasser unlöslich ist, in der Glühhitze $^1/_5$ seines Sauerstoffs verliert und in Bleioxyd übergeht; mit Salzsäure übergossen, unter Entwicklung von Chlor, Chlorblei und Wasser erzeugt, durch Salpetersäure in Bleiüberoxyd und salpetersaures Bleioxyd zersetzt wird. In irdenen Tiegeln geschmolzen werden diese, wie auch von der Bleiglätte, stark angegriffen. Die Verbindung enthält in 100 Thl. 90,66 Blei und 9,34 Sauerstoff. Früher gab man die Formel Pb_3O_4, d. h. $PbO_2 + 2\,PbO$ oder $Pb_2O_3 + PbO_2$; demnach ist sie eine Verbindung von Bleiüberoxyd mit Bleioxyd, oder eine Verbindung von Bleisesquioxyd mit Bleiüberoxyd. Einfacher ist es, jene Formel $Pb_3O_4 = PbO,\ Pb_2O_3$ zuschreiben, d. h. sie als eine Verbindung von Bleioxyd mit Sesquioxyd zu betrachten, und als solche wird sie gewöhnlich angenommen, aber man giebt ihr nach neueren Untersuchungen die Formel: $Pb_4O_5 = 2\,PbO,\ Pb_2O_3$.

Die Mennige wird dargestellt, wenn man gelbes Bleioxyd unter Zutritt von Luft calcinirt. Sie wird besonders viel in England dargestellt, indem man zuerst sehr reines Blei in einem Flammenofen in gelbes Oxyd verwandelt, alsdann dasselbe durch Mahlen zwischen Steinen unter Wasser in ein zartes Pulver überführt. Dieses wird dann von Neuem in flachen Blechkästen auf die Heerdsohle des Ofens gebracht und sehr mäßig (300 bis 400°), d. h. so stark erhitzt, daß das gelbe Oxyd in rothe Mennige umge-

wandelt wird, aber kein Zusammensintern oder Schmelzen erfolgt, wonach man den Ofen verschließt und langsam erkalten läßt, wodurch die Farbe verschönert werden soll. Um diese noch röther zu erhalten, kommt das Product abermals in den Ofen. In England soll man sich jedoch keiner Kästen bedienen, sondern das Oxyd unmittelbar auf der Heerdsohle ausbreiten. Zu Venedig verwandelt man in einem Flammenofen, an den heißen Stellen, das Blei in Oxyd und dann an den weniger heißen Stellen unter fortwährendem Umrühren in Mennige. Die reinste Mennige erhält man aber durch Glühen von Bleiweiß, in einem Flammenofen; sie führt den Namen „Pariser Roth". — Die Mennige kommt indessen mitunter verfälscht vor, worüber weiter unten nachzusehen ist.

Man wendet die Mennige zur Darstellung des Blei- oder Flintglases, als Malerfarbe, zum Färben für rothes Papier, zur Glasur des englischen Steinguts und feiner irdener Waaren, zur Bereitung von Kitt für Glasröhren und Gasleitungsröhren an. Zur Darstellung des Bleiglases ist sie nicht allein wegen ihrer größeren Reinheit der Glätte vorzuziehen, sondern weil sie bei der Verbindung mit Kieselerde Sauerstoff abgiebt, welcher das Glas von den letzten Spuren färbender Kohlentheile reinigt.

Erkennung und Prüfung des Bleis und dessen Oxyde.

Die Bleiverbindungen geben, mit Soda gemengt, auf der Kohle der inneren Löthrohrflamme ausgesetzt, sehr leicht weiche, dehnbare Metallkügelchen, unter gleichzeitigem gelben Beschlag von Bleioxyd auf der Kohle. In Lösung wird aus denselben durch Salzsäure und lösliche Chlormetalle weißes Chlorblei gefällt, welches in vielem Wasser, besonders beim Erhitzen, löslich, durch Ammoniak an Farbe nicht verändert wird (Unterschied vom Silberoxyd und Quecksilberoxydul) und in verdünnter Salpetersäure noch schwieriger löslich ist, als im Wasser. Durch Schwefelsäure und schwefelsaure Salze werden weiße Niederschläge von schwefelsaurem Bleioxyd erzeugt, welche in Wasser und in verdünnten Säuren fast unlöslich sind. Chromsaures Kali erzeugt einen in Kali leicht löslichen, in verdünnter Salpetersäure schwer löslichen schön gelben Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium erzeugen einen Niederschlag von schwarzem Schwefelblei. Kali bringt einen weißen Niederschlag von Bleioxydhydrat hervor. Ammoniak fällt ebenfalls weiß. Beide Niederschläge sind in Ammoniak unlöslich. Kohlensaures Natron erzeugt weißes kohlensaures Bleioxyd. Jodkalium fällt gelb. Dieses Verhalten, so wie namentlich das gegen Schwefelsäure, chromsaures Kali und vor dem Löthrohre, ebenso gegen Salzsäure, ist besonders charakteristisch für die Bleiverbin-

dungen. Für das Bleiüberoxyd ist besonders charakteristisch, daß es durch Erhitzen Sauerstoff entwickelt, mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, sich, unter Entwickelung von Chlor, schon in der Kälte in Chlorblei verwandelt; für die Mennige, daß sie durch Behandlung mit Salpetersäure und Essigsäure in braunes Bleiüberoxyd verwandelt wird, so wie auch hire übrigen, oben angeführten Eigenschaften. — Das Blei läßt sich in Legirungen leicht durch sein Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure erkennen, sowie auch durch sein Verhalten vor dem Löthrohre.

Die Bestimmung des Bleis läßt sich für technische Zwecke ausreichend dadurch erreichen, daß man die Lösung mit Schwefelsäure versetzt, Weingeist hinzugießt, den Niederschlag auf ein Filtrum bringt, mit Weingeist nachwäscht, trocknet und den erhaltenen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd in einem Porzellantiegel vorsichtig glüht und, mit Rücksicht auf das Filtrum, wägt. — Je 151,7 Gewichtstheile des Niederschlags von schwefelsaurem Bleioxyd entsprechen 103,7 Thl. metallischen Bleis.

Auf maßanalytischem Wege läßt sich das Blei aus seinen Lösungen bestimmen, indem man es aus chromsaurem Bleioxyd fällt, den Niederschlag in eine stark angesäuerte Auflösung von Eisenchlorür von bestimmtem Gehalte einträgt, wobei die Chromsäure einen Theil des Eisens höher oxydirt. Mittelst einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali bestimmt man die Menge des nicht höher oxydirten Eisens, ermittelt daraus die Menge des höher oxydirten Eisens, woraus sich dann der Gehalt an Chromsäure und daraus wieder der Gehalt an Blei finden läßt.

Ein anderes Verfahren ist derjenigen Methode ähnlich, welche mittelst Schwefelnatriumlösung beim Kupfer erwähnt worden ist. Es wird nämlich eine Bleilösung mit überschüssigem Aetznatron bereitet. Die Normalflüssigkeit ist Schwefelnatriumlösung, welche bereitet wird, indem man 1 Gramm reines Blei in Salpetersäure löst und Aetznatron im Ueberschuß hinzusetzt. Dieser Auflösung wird nun aus der Maßröhre Schwefelnatriumlösung (diejenige, die zur Kupferbestimmung dient, mit ungefähr 2 Thl. Wasser verdünnt) so lange, bis durch einige frische Tropfen nicht mehr ein schwarzbrauner Niederschlag erfolgt, zugesetzt und so genau bestimmt, wieviel von letzterem nöthig ist.

Diese Methoden, wie auch einige andere, sind etwas umständlich, und finden daher für technische Zwecke eine mehr oder weniger beschränkte Anwendung; man wählt vielmehr meistens die oben angegebene, mittelst Schwefelsäure; ebenso auch zur Bestimmung des Bleis in zu verhüttenden Bleierzen. Zu dem Ende werden diese in fein gepulvertem Zustande mit Schwefelsäure erhitzt, zur Trockne eingedampft und die trockne Masse wird mit Schwefelsäure behandelt. Die Aufschließung des Erzes geht gewöhnlich

rascher von Statten, wenn man dasselbe einige Zeit mit Salpetersäure erhitzt und dann mit etwas Schwefelsäure zur Trockne abdampft; auch wirkt bei der Zersetzung mittelst Schwefelsäure ein Zusatz von Salpeter und Kochsalz förderlich. Auf trocknem Wege hat man für hüttenmännische Zwecke verschiedene Bleiproben, wobei man meistens schwarzen Fluß anwendet. Gewöhnlich werden 20 Gramm des gepulverten Erzes mit 30 Gramm schwarzem Fluß oder verkohltem Weinstein und 5—6 Gramm kleinen Nägeln gemengt und das Gemenge wird in einem Tiegel zum Rothglühen erhitzt. Der Schwefel des Bleiglanzes geht zum Theil an das Eisen, zum Theil an das Alkalimetall; es entsteht nun eine Schlacke, unter welcher sich metallisches Blei befindet. Nach dem Erkalten trennt man den Metallkönig von der Schlacke und plättet ihn mit dem Hammer aus, um zu sehen, ob sich nicht Ueberreste von Nägeln darin befinden und dann wägt man ihn.

Was die Prüfung der Reinheit des metallischen Bleis anbetrifft, so hat man, wie aus früher Gesagtem hervorgeht, namentlich auf Kupfer, Antimon, Arsen, Zink, Silber Rücksicht zu nehmen.

Arsen ist auf die gewöhnliche Weise mit Hülfe des Wasserstoffgases zu entdecken; Antimon bleibt in Salpetersäure unlöslich. Kupfer färbt die salpetersaure Lösung bläulich-grün und läßt sich durch Zusatz von Ammoniak vollends nachweisen, Silber wird in der durch Schwefelsäure vom Blei befreiten Lösung durch Zusatz von Salzsäure entdeckt; wird in diesem Falle ein weißer käsiger bei Lichteinwirkung bläulich werdender, in Ammoniak löslicher Niederschlag erzeugt, so ist auf die Gegenwart von Silber zu schließen. Zink wird auf die bekannte Weise, aus der vom Blei befreiten Lösung durch Aetznatron und Schwefelwasserstoff erkannt.

Das Bleioxyd ist namentlich auf Kupfer zu prüfen und zwar geschieht dies einfach, indem man Massikot und Mennige mit Aetzammoniak längere Zeit der Wärme aussetzt. Ist Kupfer vorhanden, so wird die Aetzammoniakflüssigkeit bläulich gefärbt werden. Sowohl Massikot, als auch Mennige müssen sich in Salpetersäure ganz auflösen und aus der salpetersauren Lösung soll Schwefelsäure Alles fällen, so daß beim Abdampfen der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit nach Verdunstung der Salpetersäure und etwa überschüssig zugesetzten Schwefelsäure nur ein ganz unbedeutender Rückstand übrig bleiben soll. Sind Kalksalze in der Bleiglätte enthalten, so muß, um diese nachzuweisen, in verdünnter Salpetersäure bei Vermeidung eines Ueberschusses gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und in dieselbe Schwefelwasserstoffgas geleitet werden, bis die Flüssigkeit stark darnach riecht. Nach dem Filtriren darf dieselbe durch Kleesäure und Ammoniak keinen Niederschlag geben.

Ein etwaiges Aufbrausen, welches sich beim Uebergießen der Glätte

und des Massikots zu erkennen giebt, rührt nicht immer von kohlensaurem Kalk, sondern auch wohl von kohlensaurem Bleioxyd her, namentlich wenn kein Kalk zugegen war. Die Kohlensäure kann dann durch den Gewichtsverlust bestimmt werden. Erdige Theile, Röthel, Ziegel, rother Ocker, absichtlich zugemengt, sind entweder unlöslich in Salpetersäure oder befinden sich in der Lösung nach Abscheidung des Bleis durch Schwefelsäure; eben dasselbe gilt für Eisenoxyd, welches wohl bisweilen in der Glätte angetroffen wird. Derartige Verfälschungen geben sich auch leicht vor dem Löthrohr auf der Kohle zu erkennen, wenn das Bleipräparat nicht vollständig reducirt wird. Verdünnte Schwefelsäure darf überhaupt nichts auflösen; etwaiger Zinkoxydgehalt bleibt beim Lösen in Salpetersäure ungelöst. Ist die Mennige mit Massikot verunreinigt, so giebt sich dies zu erkennen, wenn die Mennige bei längerem Reiben gelblich wird.

Verbindungen des Bleis mit Schwefel und Salzbildern.

Schwefelblei (PbS; in 100 Thl. 86,55 Blei, 13,45 Schwefel) findet sich als Bleiglanz in der Natur in großer Menge, kann aber auch durch Zusammenschmelzen von Blei und Schwefel erhalten werden, wodurch sich eine graue Masse erzeugt, welche in höherer Temperatur geglüht, krystallinisch, metallglänzend erscheint. Außerdem läßt es sich auch auf nassem Wege erzeugen, wenn man die Lösung eines Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff behandelt. — Selenblei findet sich besonders zu Tilkerode am Harz. (Siehe Selen).

Chlorblei (Bleichlorid) $PbCl$; in 100 Thl. 74,5 Blei und 25,5 Chlor) findet sich im Krater des Vesuvs als Bleihornerz mit kohlensaurem Bleioxyd verbunden. Man erhält es, indem man Bleioxyd mit Salzsäure längere Zeit der Wärme aussetzt, oder die nicht zu verdünnte Auflösung eines Bleisalzes mit Salzsäure oder einer auflöslichen Chlorverbindung fällt. Es bildet sich auf diese Weise ein in kaltem Wasser schwierig, mehr in heißem Wasser löslicher Niederschlag; durch concentrirte Salzsäure wird das Chlorblei in ziemlicher Menge aufgenommen. Nach dem Schmelzen erkaltet, erstarrt es zu einer hornartigen, durchscheinenden Masse, weshalb es von den älteren Chemikern Hornblei genannt wurde. Es verbindet sich mit Bleioxyd in mehren Verhältnissen zu basischen Chlorverbindungen. Schmilzt man ein Gemenge von 10 Thl. Bleioxyd oder Mennige mit 1 Thl. Salmiak, so entsteht unter Abscheidung von metallischem Blei ein sehr basisches Chlorblei ($PbCl$, $7\,PbO$), welches beim Erkalten zu einer blätterig-krystallinischen goldgelben Masse erstarrt. Diese Verbindung führt den Namen Cassler Gelb und wurde früher als Malerfarbe benutzt. Eine ganz

ähnliche Verbindung ist die in England als Turner's Gelb bekannte gelbe Farbe, welche durch Behandeln von sehr fein gemahlener Bleiglätte mit $^1/_4$—$^1/_8$ Kochsalz und Wasser erhalten wird. Es erzeugt sich nämlich basisches Bleichlorid und Aetznatron. Der weiße Rückstand wird nach dem Abwaschen getrocknet, geglüht und liefert dann die gelbe Farbe.

Als Ersatzmittel für Bleiweiß hat man ein basisches Chlorblei (Pattinson) empfohlen, welches $PbCl, PbO, HO$ entspricht. Dasselbe wird bereitet, indem man fein gemahlenen Bleiglanz in bleiernen Kesseln mittelst concentrirter Salzsäure zersetzt und den sich dabei entwickelnden Schwefelwasserstoff in dem Schwefelofen einer Bleikammer verbrennt, um den Schwefel zur Schwefelsäurefabrikation zu benutzen.

Das auf diese Weise gebildete Chlorblei ($PbCl$) wird in Wasser gelöst, so daß im Kubikfuß $24^1/_3$ Loth enthalten sind und mit einem gleichen Raumtheil gesättigten Kalkwassers vermischt, wodurch ein weißer Niederschlag erhalten wird, welcher die obige Zusammensetzung hat und getrennt, gewaschen und getrocknet anstatt Bleiweiß gebraucht werden kann. Die Farbe dieser Verbindung ist jedoch nicht ganz weiß.

Jodblei (PbJ) stellt eine in Wasser wenig lösliche, aus goldgelben metallglänzenden Blättchen bestehende Verbindung dar, welche man erhält, wenn man eine Jodkaliumlösung mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd vermischt, so daß erstere im Ueberschuß vorhanden ist. Ist als in der Photographie anwendbar empfohlen worden.

Auch mit dem Brom und Fluor geht das Blei Verbindungen ein.

Verbindungen des Bleioxyds mit Säuren.

Kohlensaures Bleioxyd ($PbO\ CO_2$; in 100 Thl. 83,46 Bleioxyd, 16,54 Kohlensäure) findet sich in der Natur als Weißbleierz und wird, wie erwähnt, zum Ausbringen des Bleis benutzt. Man erhält diese Verbindung in Gestalt eines weißen, aus kleinen Krystallen bestehenden Niederschlags, wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak vermischt. Fällt man hingegen eine Auflösung von Bleioxydsalzen, so erhält man basische Salze, d. h. Verbindungen von kohlensaurem Bleioxyd mit Bleioxydhydrat und eine solche Verbindung ist das bekannte Bleiweiß.

Bleiweiß oder kohlensaures Bleioxydhydrat. Diese, seit den ältesten Zeiten bekannte Substanz wird als weiße Malerfarbe benutzt und nach verschiedenen Methoden dargestellt. Man unterscheidet im Allgemeinen die holländische, deutsche, französische und englische Methode.

Nach der ersteren Methode, welche zuerst in Holland ausgeübt wurde

und noch jetzt gehandhabt wird, bringt man das metallische Blei mit Essigdämpfen in Berührung, wobei durch Kohlensäure und Sauerstoff das metallische Blei in Bleiweiß verwandelt wird. Zu dem Ende bringt man das Metall in dünnen spiralförmig zusammengerollten Blechen in glasirte (9″ hohe, 7″ unten und 5″ oben weite) Töpfe, auf deren Boden sich, mit Bierhefe gemischter Essig (etwa 4″ hoch) befindet. Diese Töpfe werden mit Bleiplatten bedeckt, in die Erde (in gemauerte Gruben oder in Kästen von 12′ Länge, 15′ Breite gestellt), 4½ tief eingegraben und ringsum mit Pferdemist umgeben. — Ein so vorgerichtetes Mistbad heißt Looge. Durch die in dem Pferdemist eintretende Gährung wird zu Anfange die Temperatur bis nahe auf 100° erhöht, die jedoch nur kurze Zeit anhält und später bis auf 40—50° sinkt, welche Temperatur der Bleiweißbildung am günstigsten ist. Durch die Wärme wird Essig verdampft, welcher mit dem Blei in Berührung kommt und unter Mitwirkung des Sauerstoffs basisch-essigsaures Bleioxyd bildet. Da aber durch die Gährung des Mistes auch Kohlensäure entwickelt wird, so wirkt diese zersetzend auf das essigsaure Bleioxyd und zerlegt dasselbe in Bleiweiß und neutrales essigsaures Bleioxyd. Letzteres veranlaßt die Bildung neuer Mengen des basischen Salzes, welches mit der Kohlensäure wieder Bleiweiß liefert, bis endlich das Blei beinahe vollständig in Bleiweiß umgewandelt ist.

Nach der deutschen Methode überläßt man dachförmig gebogene Bleiplatten in Kästen von Holz, auf deren Boden sich Essig mit faulen Stoffen, Früchten, Weinlagern u. s. w. befindet, der Einwirkung der entstehenden Kohlensäure, verdampfenden Essigsäure und des Sauerstoffs, indem man mehrere derselben, in wohl verschließbaren Kammern neben einander aufstellt und in diesen durch Beheizung die Temperatur allmählig bis auf 50° steigert, worauf nach 5—6 Wochen der Bildungsprozeß des Bleiweißes vollendet ist. Zweckmäßiger ist die Einrichtung, wenn man den Boden der Kammern aus durchlöcherten Dielen bildet, so daß der darin erwärmte Essig durch die Oeffnung der Dielen in Dampfform in die Kammern gelangen kann. Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Rohproduct wird von dem unangegriffenen metallischen Blei durch Schlämmen befreit, und kommt dann erst als unreines Bleiweiß in den Handel. Von dem Gehalt an essigsaurem Bleioxyd trennt man es durch Auswaschen mit Wasser.

Auch hat man neuerer Zeit die eben erwähnten Methoden dahin abgeändert, daß man feingekörntes mit 1,5% Essig befeuchtetes Blei in die vom Boden aus mit Dampf auf ungefähr 35° erwärmten Fächer eines hölzernen Kastens bringt, in welchen ein Strom von Kohlensäure und hinreichend Dampf geleitet wird, damit die Atmosphäre im Innern und das Blei feucht erhalten werden. — Nach einigen Wochen ist die Umwandlung

geschehen. Das erhaltene Product wird wie gewöhnlich gewaschen und geschlämmt.

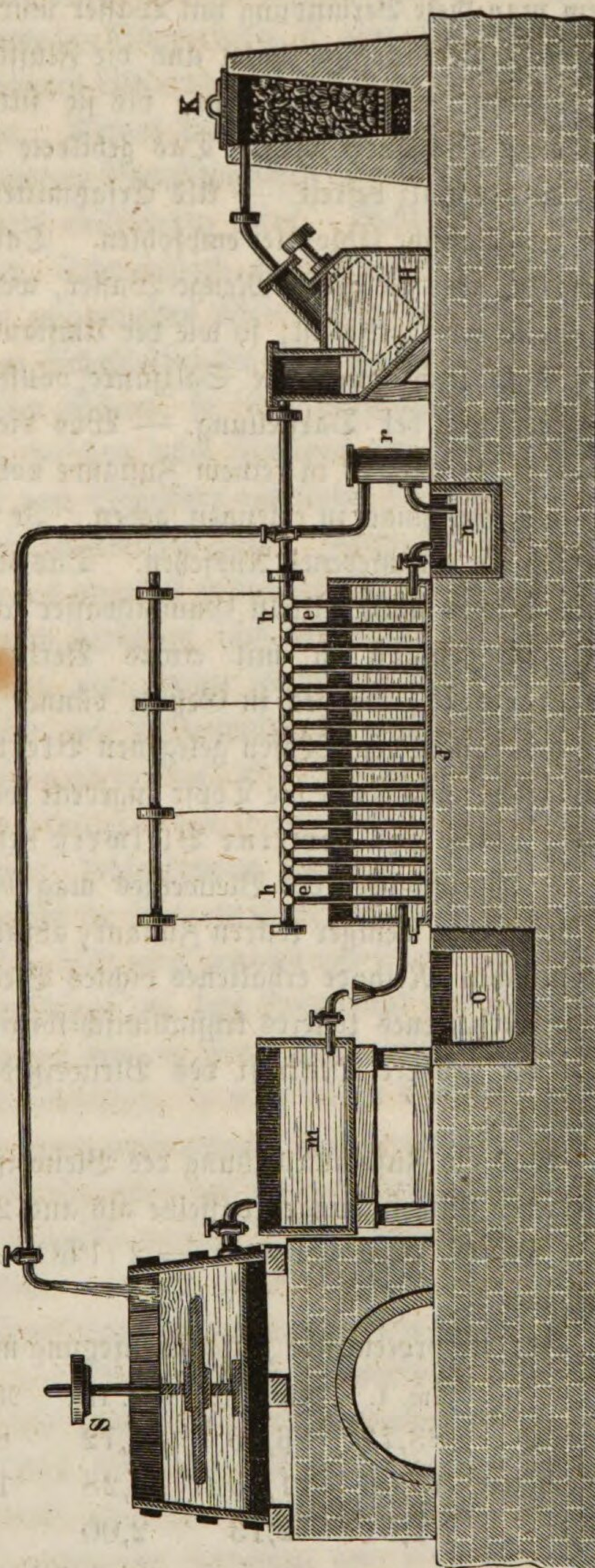
Nach der französischen Methode wird Bleiglätte in Essigsäure oder Essig längere Zeit digerirt, oder metallisches Blei mit Essig bei Luftzutritt behandelt, um dadurch eine Lösung von basisch=essigsaurem Bleioxyd zu erhalten. Das metallische Blei wird für diesen Zweck geschmolzen, durch einen feinen Durchschlag in Wasser gegossen, und so in Form feiner Fäden gebracht, welche sich leicht oxydiren. Früher wandte man zur Darstellung des Bleiweißes auch ein inniges Gemisch schwach befeuchteter Bleiglätte mit einer geringen Menge Bleizuckerlösung an, brachte dieses Gemenge in einen langen steinernen Trog und leitete unter fortwährendem Durcharbeiten mittelst einer Maschine heißes Kohlensäuregas darüber.

Zu Clichy bei Paris benutzt man zur Darstellung des Bleiweißes, durch Zersetzen des essigsauren Bleioxyds oder Bleiessigs mittelst Kohlensäure, den in Fig. 33 abgebildeten Apparat. R stellt einen Bottich dar, in welchem man Bleiglätte in Essigsäure auflöst, indem man diese Auflösung durch den Rührer S zu beschleunigen sucht. Der gebildete Bleiessig fließt nach m, ein Behälter aus verzinntem Kupferblech verfertigt, welcher dazu dient, daß sich metallisches Blei und sonstige unlösliche Substanzen darin absetzen können. S ist der sogenannte Zersetzungskasten, welcher mit einem Deckel bedeckt ist und die aus m abfließende klare Flüssigkeit aufnimmt. Durch den Deckel von J gehen viele hundert Röhren bis tief unter die Oberfläche der Flüssigkeit, welche mit der gemeinschaftlichen Röhre h h in Verbindung stehen, die in den Waschkasten H führen. In diesem Kasten sammelt sich die Kohlensäure, welche in einem kleinen Kalkofen K, (durch Zersetzung von 2½ Maßtheilen Kreide und 1 Maßtheil Kohks, unter Mitwirkung des Zutritts der Luft) erzeugt wird, und nun vermittelst der Röhren in den Bleiessig strömt aus welchem sie 2 M.=G. Bleioxyd als Bleiweiß ausfällt, indem sich neutrales essigsaures Bleioxyd bildet, welches später von Neuem mit Bleiglätte digerirt, wieder zersetzungsfähiges basisch=essigsaures Bleioxyd bildet. Diese Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd läßt man, nachdem die Zersetzung beendigt ist, wozu ungefähr 12—14 Stunden erforderlich sind, in den Kasten n abfließen, und pumpt vermittelst einer Pumpe s dieselbe in den Bottich R zurück. Den Bodensatz von Bleiweiß läßt man in den Behälter o ab, wäscht ihn dort wiederholt mit Wasser und trocknet ihn. Das erste Waschwasser kann in den Bottich R zurückgegeben werden.

Als verwendete Kohlensäure benutzt man auch wohl die sich durch Gährungsprozesse bei dem Bier und Branntwein erzeugte, oder unter geeigneten Umständen, aus der Erde strömendes Kohlensäuregas zur Bleiweißfabrikation.

Ferner hat man zur Erzeugung derselben ein Gemenge von kohlensaurem Kalk, Kohle und Braunstein zu glühen empfohlen.

Nach der englischen Methode wird Blei, nachdem es zuvor in Kesseln geschmolzen ist, unter Luftzutritt auf der Sohle eines Flammenofens, in Bleiglätte übergeführt und diese so erhaltene Glätte in fein gemahlenem Zustande mit 1% ihres Gewichts in Wasser aufgelösten Bleizuckers befeuchtet und hierauf in horizontale, oben verschlossene Tröge gebracht, welche mit einander in Verbindung stehen. Man leitet nun in die Tröge einen Strom von Kohlensäure, welche in einem Flammenofen durch Kohks erzeugt wird. Durch die Gebläse des Flammenofens wird ein hinreichender Druck hervorgerufen, welcher das Gas durch Röhren, die zur Abkühlung von kaltem Wasser umgeben sind, bis zur Glätte treiben. Die Glätte wird während des Einströmens des kohlensauren Gases fortwährend umgerührt, damit die Kohlensäure überall mit dem Oxyd in Berührung komme. Das Rühren wird durch Krücken bewerkstelligt, welche mittelst einer Dampfmaschine in Bewegung gesetzt werden.


Fig. 33.

Ferner läßt sich das Bleiweiß aus dem bei verschiedenen chemischen Operationen als Nebenproduct gewonnenen schwefelsauren Bleioxyd erzielen, indem man dasselbe durch kohlensaure

Alkalien in Bleiweiß umwandelt. Man wendet zu diesem Zwecke kohlensaures Ammoniak und kohlensaures Natron an; denn $PbO, SO_3 + NH_4O, CO_2$ liefern $PbO, CO_2 + NH_4O, SO_3$. Aus basischem Chlorblei, welches durch Kochsalz und Bleiglätte dargestellt worden ist, läßt sich Bleiweiß erzielen, indem man diese Verbindung mit Wasser umrührt, durch das Gemenge einen Strom Kohlensäuregas leitet und die Flüssigkeit in einem bleiernen Kessel mit Kreidepulver so lange kocht, bis sie filtrirt durch Schwefelammonium nicht mehr geschwärzt wird. Das gebildete Bleiweiß wird durch Waschen von dem Kochsalz befreit. — Als Ersatzmittel wird, wie früher erwähnt ist, auch das basische Chlorblei empfohlen. Dasselbe besitzt eine ausgezeichnete Deckfarbe, aber die große Menge Wasser, welche zur Lösung des Chlorblei's und Kalks erforderlich ist, so wie der Umstand, daß der dazu benutzte Bleiglanz nicht leicht durch die Salzsäure vollständig zersetzt wird, erschweren das Verfahren der Darstellung. — Was die Eigenschaften des Bleiweißes anbetrifft, so muß es in reinem Zustande vollkommen weiß sein, weder Geruch noch Geschmack zu erkennen geben. Je nach der Darstellungsart hat es jedoch ein verschiedenes Aussehen. Das Kremserweiß ist reines Bleiweiß, welches man mittelst Gummiwasser anrührt und in Täfelchen-Form gießt. Perlweiß ist mit etwas Berlinerblau oder Indigo versetzt. Schieferweiß, welches in Gestalt dünner Platten in den Handel kommt, wird von den in den Töpfen gelegenen Bleiblechen erhalten. Diejenigen Bleiplatten, mit denen die Töpfe zugedeckt waren, erhalten aber eine dickere Kruste, welche das gemeine Bleiweiß liefern. Hinsichtlich der Deckkraft und der Eigenschaften des Bleiweißes mag bemerkt werden, daß diese von dem mehr oder weniger lockern Zustande abzuhängen scheinen. Ein nach der holländischen Methode erhaltenes dichtes Bleiweiß deckt mehr, als ein durch Fällung erhaltenes lockeres krystallinisch-körniges. Nach der Ansicht Einiger nimmt die größere Deckkraft des Bleiweißes mit dem größeren Gehalt an Hydrat zu.

Was die Zusammensetzung des Bleiweißes anbetrifft, so läßt sich nach mehrfachen Untersuchungen dasselbe als aus 2 M.-G. kohlensaurem Bleioxyd und 1 M.-G. Bleioxydhydrat $= 2 (PbO, CO_2) + PbO, HO$ bestehend annehmen.

Für die procentische Zusammensetzung mögen folgende Analysen dienen.

	Nro. I.	Nro. II.	Nro. III.	Nro. IV.	Nro. V.	Nro. VI.
Bleioxyd	83,77	86,40	86,72	86,51	84,42	85,93
Kohlensäure	15,06	11,53	11,28	11,26	14,45	11,89
Wasser	1,01	2,13	2,00	2,23	1,36	2,01

Nro. I. Kremserweiß. Nro. II. Harzer Bleiweiß. Nro. III. Bleiweiß aus Offenbach. Nro. IV. Englisches Bleiweiß nach der englischen Methode dargestellt.

Nro. V. Kohlensaures Bleioxyd, nach der holländischen Methode von Hochstetter erzeugt. Nro. VI. Gefälltes Bleiweiß aus Magdeburg.

Prüfung der Reinheit.

Das Bleiweiß kommt mit vielen anderen Stoffen versetzt im Handel vor, von denen der hauptsächlichste der Schwerspath ist, aber es finden sich auch Kreide, Gyps, Thon, schwefelsaures Bleioxyd und kohlensaures Zinkoxyd oft in beträchtlichen Mengen darin. Reines Bleiweiß muß vor dem Löthrohr sich leicht und vollständig zu dehnbaren Metallkügelchen reduciren lassen. Ferner sich in verdünnter Salpetersäure vollständig lösen. Bleibt ein Rückstand, so kann schwefelsaures Bleioxyd, Schwerspath oder Gyps in demselben enthalten sein. Man bringt den gesammelten Niederschlag, gut ausgewaschen und getrocknet, in einer flachen Schale über die Weingeistflamme; zeigt sich nun ein Geruch nach schwefliger Säure, so ist schwefelsaures Bleioxyd in dem ungelösten Theil gewesen, welches beim Abreiben der gerösteten Masse mit Soda und Schmelzen vor dem Löthrohre auf Kohle sich auch noch durch Ausscheidung von Bleikügelchen zu erkennen giebt. Zeigt sich kein Blei, so kocht man eine andere Portion des ungelöst gebliebenen Theils mit Salzsäure. Die abgegossene Flüssigkeit wird verdünnt und mit Chlorbarium versetzt, welches, wenn Gyps vorhanden war, einen weißen Niederschlag erzeugen wird. Ein dritter Antheil wird, mit Kohlenpulver in einem Porzellantiegel erhitzt, mit verdünnter Salzsäure übergossen. Bringt dann in der abfiltrirten Lösung, Gypslösung eine weiße Fällung hervor, so war Schwerspath beigemengt.

Beimengungen von Kreide, kohlensaurem Zinkoxyd und Knochenasche gehen beim Lösen des Bleiweißes in Salpetersäure mit in die Lösung über. Um diese Beimengung zu prüfen, fällt man zunächst das Blei durch Schwefelwasserstoff, filtrirt vom Niederschlage ab, setzt Ammoniak zum Filtrat, wodurch Zinkoxyd, wenn es zugegen war, in Form eines weißen Niederschlags gefällt wird. Erfolgt kein Niederschlag, so wird etwas Kleesäure und Ammoniak hinzugesetzt, wodurch etwa vorhandener Kalk niedergeschlagen wird. Die Mengen der zugesetzten Kreide oder des kohlensauren Zinkoxyds lassen sich durch Fällen mit kohlensaurem Ammoniak aus der salpetersauren Lösung (die mittelst Schwefelwasserstoff vom Blei befreit worden ist), Sammeln, Trocknen und Wägen des Niederschlags bestimmen. — Die Menge des Bleiweißes, in einem Gemenge von Bleiweiß und Schwerspath läßt sich am einfachsten durch den Glühverlust, welcher in direktem Verhältniß zur Menge, des kohlensauren Bleioxyds steht, ermitteln. Derselbe beträgt bei unvermischten Proben durchschnittlich 14,5%. Nach Versuchen, welche von W. Stein angestellt wurden, verlor ein Gemenge von 33,3 Thl. Bleiweiß und 66,6 Thl. Schwerspath, beim Glühen 4,5—5%; ein desgleichen

von 66,6 Thl. Bleiweiß und 33,3 Schwerspath, 6—5—7%; ein anderes von 80 Thl. Bleiweiß und 20 Thl. Schwerspath, 13%; ein Gemenge von 50 Thl. Bleiweiß und 50 Thl. Schwerspath 10—10,4%.

Die Anwendung des Bleiweißes bezieht sich bekanntlich auf Benutzung als Malerfarbe, zum Leinölfirniß, zum Kitt, zur Darstellung der Mennige ꝛc. Es ist beim Zinkweiß erwähnt worden, daß Bleiweiß durch schwefelwasserstoffhaltige Ausdünstungen leicht schwarzbräunlich gefärbt wird, weshalb man das Zinkweiß vielfach vorzieht. — Um Oelgemälde, welche durch Verwandlung des Bleiweißes schwarz geworden sind, wieder herzustellen, hat man die Behandlung derselben mit einer Auflösung von Wasserstoffüberoxyd empfohlen, wie dies bei dieser Verbindung schon erwähnt worden ist.

Schwefelsaures Bleioxyd (PbO, SO_3; in 100 Thl. 73,6 Bleioxyd und 26,4 Schwefelsäure) findet sich in der Natur als Bleivitriol, welcher in weißen Krystallen, bisweilen eingesprengt und derb, bei Badenweiler, Clausthal, Zellerfeld am Westerwald, in Ungarn, Schottland ꝛc. vorkömmt. Das spec. Gew. entspricht 6,2—6,3, die chemische Zusammensetzung: 70,50 Bleioxyd, 25,75 Schwefelsäure, 2,25 Wasser. Bisweilen ist der natürliche Bleivitriol durch Kupferoxyd grün und blau, durch Eisen- und Manganoxyd grau oder braun gefärbt. Mitunter kommt er mit kohlensaurem Bleioxyd gemengt vor.

Auf künstlichem Wege erhält man diese Verbindung, indem man zu der Auflösung eines Bleioxydsalzes Schwefelsäure giebt; sie wird aber sehr vielfach als Nebenproduct, z. B. bei der Darstellung der Essigsäure aus essigsaurem Bleioxyd mit Schwefelsäure, von Essigäther aus Bleizucker, Alkohol und Schwefelsäure, vorzüglich aber in Kattundruckereien und Färbereien, bei der Darstellung von essigsaurer Thonerde aus Alaun und Bleizucker ꝛc. gewonnen. Dieses auf künstlichem Wege gewonnene Salz stellt ein weißes, körniges, schweres, in Wasser und verdünnter Salz- und Salpetersäure, in Schwefelsäure unlösliches Pulver dar, welches sich in starker Salpetersäure ein wenig auflöst und von starker Salzsäure zerlegt wird. Es läßt sich ohne Zersetzung schmelzen und wird durch Kohle zu Schwefelblei reducirt.

Prüfung der Reinheit.

Das schwefelsaure Bleioxyd kommt verschiedentlich sehr unrein vor. Man prüft es am directesten durch Bestimmung des Bleigehalts. Die Probe wird mit einer starken Kochsalz- oder Salmiaklösung zusammengerieben, das Ganze in ein Glas gebracht und ein Zinkblech hineingestellt. Nach einem Tage schon ist die größte Masse des weißen Pulvers verschwun-

den und an dessen Stelle befindet sich eine poröse Bleimasse, welche, mit heißem Wasser wiederholt ausgewaschen, zusammengepreßt, getrocknet und abgewogen werden kann.

Das schwefelsaure Bleioxyd giebt reducirt metallisches Blei und es läßt sowohl der natürliche (siehe oben), als auch der künstliche Bleivitriol sich zur Gewinnung desselben benutzen. — Das als Nebenproduct bei chemischen Operationen erhaltene soll sich sehr leicht durch Behandlung mit zerkleinerter Holzkohle in Flammenöfen, unter Umrühren mit eisernen Stangen, zu metallischem Blei reduciren lassen. — 1 Ctr. schwefelsaures Bleioxyd soll gegen 60 Pfd. metallisches Blei liefern. — Auch hat man empfohlen, das als Nebenproduct gewonnene schwefelsaure Bleioxyd in breiartigem Zustande mit frisch gebranntem Kalk zu versetzen und diesen durch Uebergießen mit heißem Wasser zu löschen, wobei sich Bleioxyd, Gyps und überschüssiger Kalk bilden. Durch Abschlämmen wird das gelbe Bleioxydhydrat erhalten, welches in Essigsäure oder Salpetersäure aufgelöst werden kann, wodurch für die Kattundruckerei unentbehrliche Präparate erhalten werden.

Das schwefelsaure Bleioxyd dient jedoch direct auch zur Erzeugung von Chromgelb (für die Kattundruckerei und Färberei), indem man dasselbe durch zweifach-chromsaures Kali zersetzt (siehe Chrom). — Als Malerfarbe ist es ferner zum Ersatz des Bleiweißes versucht worden, deckt aber nicht so gut (nach Delourier's Ansicht eben so gut) und trocknet nicht so leicht, als Bleiweiß. — Um letzterem Uebelstande abzuhelfen, soll man kurz vor der Berührung 1 Procent trocknen, gelöschten Kalk (pulverförmiges Kalkhydrat) zusetzen. Endlich dient das schwefelsaure Bleioxyd auch zur Erzeugung von Bleiweiß ꝛc. (Siehe Bleiweiß).

Chromsaures Bleioxyd (bereits als Rothbleierz erwähnt) wird viel künstlich und zwar fabrikmäßig dargestellt, indem es sowohl in neutralem als auch in basischem Zustande ausgezeichnete Farben (Chromgelb, Chromroth, Chromorange) liefert, welche in der Malerkunst, Färberei und Zeugdruckerei ausgedehnte Anwendung erleiden. (Siehe chromsaures Bleioxyd, dessen Darstellung ꝛc. unter den Chromsäuresalzen bei „Chrom" am Schluß der unorganischen Chemie).

Salpetersaures Bleioxyd (PbO, NO_5; in 100 Thl. 67,4 Bleioxyd und 32,6 Salpetersäure) krystallisirt in durchsichtigen farblosen auch weißen Oktaëdern von 4,068 spec. Gew., welche kühlend, süßlich stechend, schmecken, sich in 2 Thl. kaltem Wasser, aber nicht in Weingeist lösen. Sie schmelzen in der Hitze und entbinden Sauerstoffgas. Man erhält dieses Salz, durch Auflösen von Bleioxyd (Glätte), Bleiweiß oder metallischem Blei in Salpetersäure. Man bedient sich desselben in der Kattundruckerei,

um mit chromsaurem Kali gelbe und orangefarbene Töne zu erzielen, in allen Fällen, wo essigsaures Bleioxyd nicht anwendbar ist; ebenso zur Darstellung des Chromgelbs und Chromorange's, so wie zu der von salpetersaurem Eisenoxydul aus Eisenvitriol.

Kieselsaures Bleioxyd, welches sehr leicht durch Zusammenschmelzen von Kieselerde mit Bleioxyd erhalten wird, ist die Hauptsubstanz der gewöhnlichen Bleiglasur der Töpferwaaren und ein wesentlicher Bestandtheil des Flintglases ꝛc.

Wismuth.

Das Wismuth oder Aschblei kommt namentlich gediegen, ferner als Wismuthocker, Wismuthglanz und als Wismuthkupfererz in der Natur vor, ist aber eins der seltenen Metalle. Das gediegene Wismuth findet sich in rhomboëdrischer Krystallform, auch in zähnigen und gestrickten Gestalten von silberweißer ins Gelbliche und Röthliche übergehenden Farbe, blättrigem Bruch von 9,73 spec. Gew. auf Gängen in, Ur= und Uebergangsgebirgen, vorzüglich im Granit und Thonschiefer mit Kobalt=, Nickel= und Silbererzen. So findet man es hauptsächlich im sächsischen Erzgebirge, ferner in Böhmen, Hessen, Frankreich, Schweden, Norwegen.

Der Wismuthocker (Wismuthblüthe, Wismuthoxyd BiO_3) findet sich derb angeflogen, eingesprengt, erdig, zerreiblich, strohgelb ins Pommeranzengelbe und Grüne, von 4,36 spec. Gew. meistens als neueres Erzeugniß mit gediegenem Wismuth, namentlich in Sachsen und Böhmen. Die chemische Zusammensetzung entspricht 86,3 Wismuthoxyd, 5,2 Eisenoxyd, 4,1 Kohlensäure, 3,4 Wasser, (Lampadius). Wismuthocker vom Fichtelgebirge enthielt nach Suckow, 96,4 Wismuthoxyd, 5,5 arsenige Säure, 2,0 Eisenoxydhydrat.

Wismuthglanz (Schwefelwismuth BiS_3) kommt meistens in rhombischen Nadeln, auch eingesprengt und derb, von bleigrauer, bisweilen gelber oder buntangelaufener Farbe von 6,549 spec. Gew., in Gängen des Urgebirges vor, so z. B. in Sachsen, Böhmen, Schweden, Ungarn, England ꝛc. Er enthält in 100 Thl. 80,98 Wismuth, 18,72 Schwefel. Wismuthkupfererz findet sich in büschelförmig gehäuften Nadeln auch derb und eingesprengt, von bleigrauer, zinnweißer, öfters bunt angelaufener Farbe im Schwarzwald. Es besteht aus 47,24 Wismuth, 34,66 Kupfer und 12,58 Schwefel. Als seltenere Erze sind namentlich das Wismuthsilber, Tellurwismuth, Kieselwismuth und Nadelerz zu erwähnen. Das Wismuthmetall, welches meistens aus dem natürlichen gediegenen Wismuth abge=

saigert wird, ist röthlich=weiß, von starkem Glanz sehr spröde und hart, auf dem Bruche ausgezeichnet großblätterig, krystallinisch. In reinem Zustande besitzt es ein spec. Gew. von 9,79 in käuflichem Zustande 9,78. Es schmilzt bei 264° und erstarrt bei 242° mit bedeutender Volumenvergröße=rung, indem es in Rhomboëdern krystallisirt; — (früher nahm man die Krystalle für dem regelmäßigen System angehörige). Die Krystalle lassen sich sehr schön erhalten, wenn man das käufliche Metall unter Umrühren mit etwas Salpeter mehrere Stunden lang schmelzt, d. h. so lange, bis eine aus dem Tiegel genommene Probe nicht mehr roth oder blau anläuft, sondern gelb erscheint. Hierauf reinigt man die Oberfläche, legt auf den Deckel des Tiegels einige Kohlen und läßt erkalten, bis sich auf der Oberfläche eine starre Kruste gebildet hat. Wird dieselbe nun durchstoßen und das noch flüssige Metall ausgegossen, so wird man nach dem Zerschlagen des Tiegels die oben erwähnten schönen Krystalle finden.

An der Luft verliert das Wismuth mit der Zeit seinen Glanz und überzieht sich mit einem Häutchen; bei sehr hoher Temperatur verdampft es; in der Glühhitze verbrennt es mit bläulicher Flamme zu gelbbraunem Wismuth=oxyd. Wasser hat selbst bei hoher Temperatur keine Einwirkung auf das Metall. Siedende Salzsäure und concentrirte Schwefelsäure wirken nur wenig darauf, aber von Salpetersäure wird es leicht oxydirt und aufgelöst. Zur Gewinnung des Wismuths wird besonders das gediegene Wismuth benutzt, wiewohl auch die übrigen aufgeführten Erze dazu verwendet werden können; außerdem fällt es auch häufig als Nebenproduct bei hüttenmännischen Prozessen (wismuthhaltiger Erze).

Das Ausbringen des Wismuths, wie es gewöhnlich geschieht, ist eine sehr einfache Operation, wozu ein Wismuthsaigerofen, wie er in Fig. 34 A im Grundriß, B im senkrechten Durchschnitt (einer Röhre) abgebil=det ist.

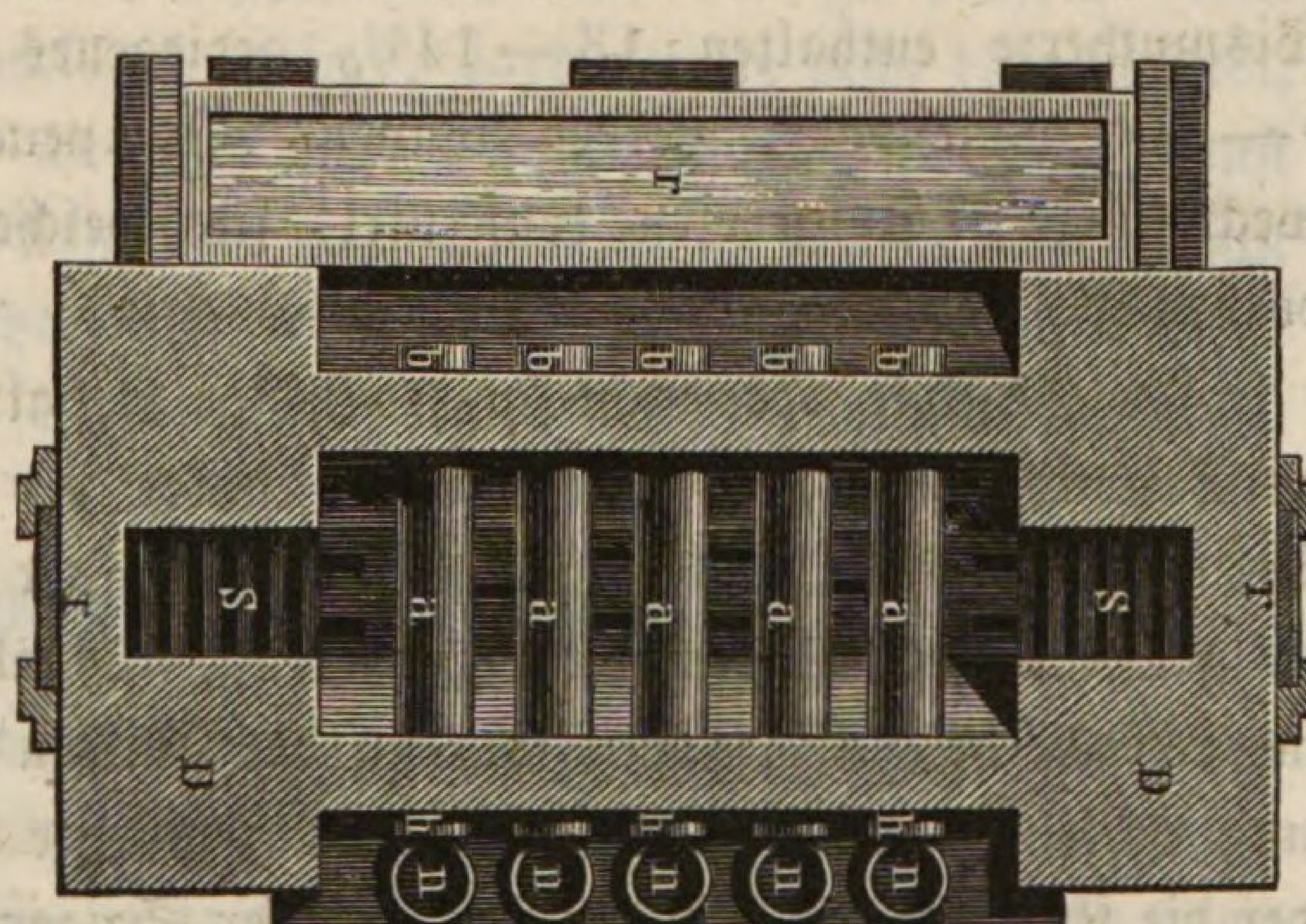


Fig. 34 A.

Nachdem das Wis=muth von der begleitenden Bergart, soviel wie mög=lich getrennt ist, wird es in nicht zu großen Stücken, in 6 Fuß lange und 8—12 Zoll im Durch=messer haltende, fast ½ Ctr. schwere gußeiserne Röhre a eingetragen, deren, (wie es der Grundriß, Fig. 34 A) 5 (auch wohl nur 4) nebeneinander in einer geneigten

Lage, wie sie die Fig. 34 B angiebt, in den Aussaigerungsofen eingelegt sind. Das Erz wird durch das obere Ende b der Röhre eingetragen und dieses dann durch eine Platte i verschlossen. Wird nun der Ofen D vermittelst der Heizthür x, durch Anzünden von Brennstoff auf dem Roste s geheizt, so fängt schon nach 10—15 Minuten das Wismuth an, aus der tiefer liegenden Oeffnung h herauszulaufen und wird von den eisernen Näpfen n aufgenommen, welche, um das flüssige Wismuth vor Oxydation zu schützen, etwas Kohlenpulver enthalten und auch wohl durch darunter liegende glühende Kohlen noch besonders erhitzt werden, wiewohl zur Erreichung des letzteren Zwecks gewöhnlich die Züge (g) so eingerichtet sind, daß eine Erwärmung von dem Hauptfeuer aus erfolgt. Die Flamme umspielt die Röhren a vermittelst der Zwischenräume, Züge ꝛc. und tritt dann durch verschiedene kleine Abzüge in eine gemeinschaftliche Esse. War nun der Zug des Ofens, welcher durch Oeffnen der Löcher o vermehrt werden kann, ein angemessener, und dafür gesorgt, daß die Feuerluft ihre gehörige Wirkung ausüben konnte, so ist die Operation unter mehrmaligem Wenden des Erzes binnen einer halben Stunde beendigt. — Die Rückstände werden dann mit Hülfe einer Kratze nach hinten hinaus in den mit Wasser gefüllten Trog r gezogen. In 12 Stunden saigert man 30—50 Ctr. ab und verbraucht auf 20 Ctr. Erz 60—70 Cubikfuß Holz. Die zur Saigerung in Graubündten aufbereiteten Wismutherze enthalten 13—14 % gediegenes Wismuth, von welchem 9—10 ausgesaigert werden können. In neuerer Zeit hat man noch zweckmäßigere Saigeröfen construirt, für welche Gasfeuerung empfohlen worden ist.

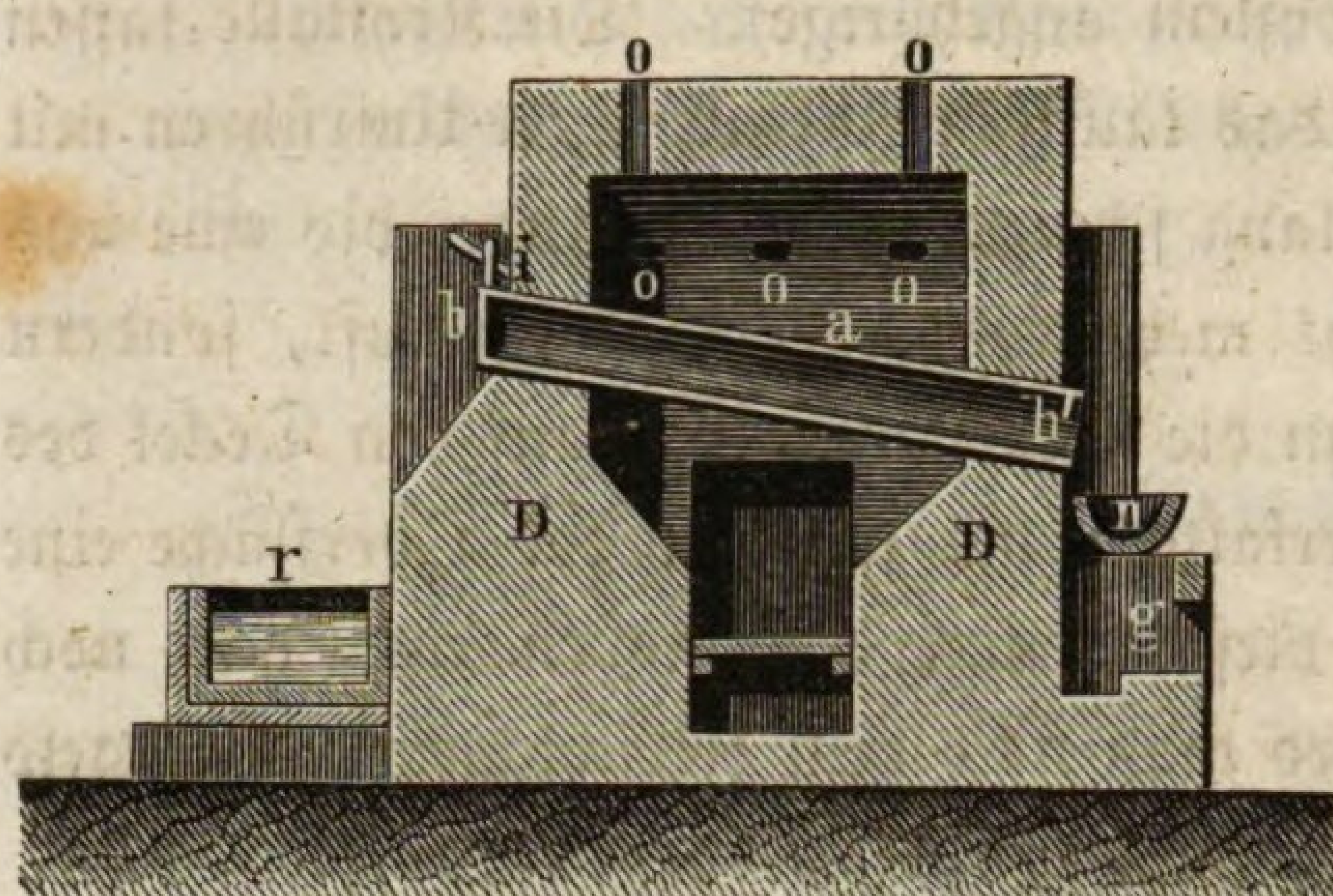


Fig. 34 B.

Abgesaigerte oder nicht saigerwürdige Kobalterze werden zur Smaltefabrikation benutzt, bei welcher sich unter der Kobaltspeise metallisches Wismuth sammelt, welches man dann auf einer geneigten eisernen Platte der gewöhnlichen Saigerheerde (siehe Fig. 35) absaigert. Diese sind mit einem Gewölbe o überspannt und an der hintern Seite mit einer Rostfeuerung versehen. Das mit Kohlenklein gemengte wismuthhaltige Kobalterz oder die Kobaltspeise befindet sich auf der Saigerplatte p, und man schützt das aussaigernde, in einen Behälter m fließende Wismuth dadurch vor der Einwirkung der Luft, daß man in die Saigergassen Kohlen oder Brände legt.

Vollkommen reines Wismuth erhält man durch Reduction des basisch-salpetersauren Wismuthsoxyds mittelst Kohle.

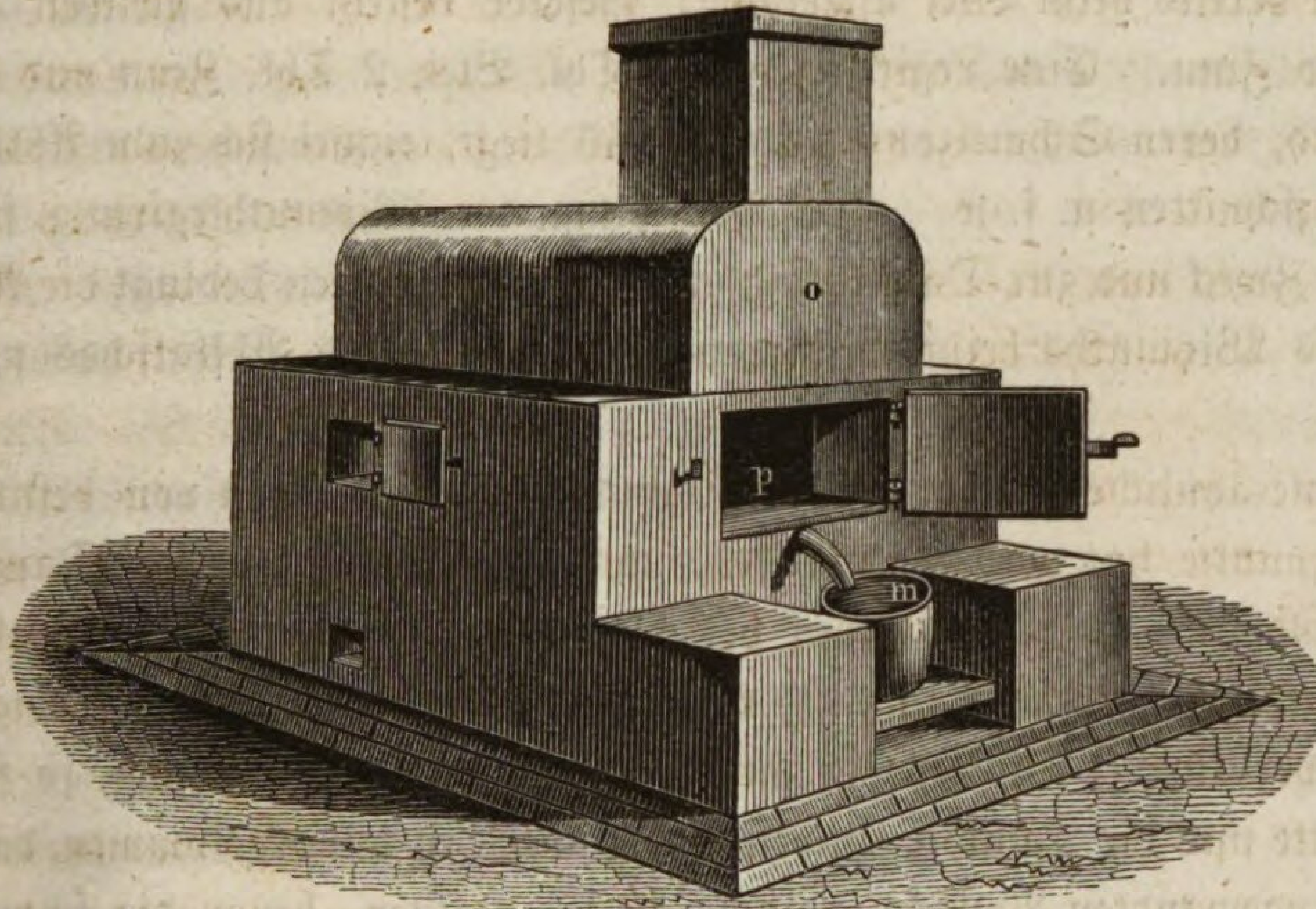


Fig. 35.

Prüfung der Reinheit.

Das im Handel vorkommende Wismuth enthält kleine Mengen von Arsen, Eisen und anderen Metallen, von denen es zum Theil durch anhaltendes Schmelzen mit etwas Salpeter befreit werden kann. Eine Auflösung des Wismuths in Salpetersäure, durch Verdampfen möglichst von der Säure befreit, giebt beim Verdünnen mit Wasser einen starken weißen Niederschlag von basischem salpetersaurem Salz. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit ist mit Blutlaugensalz auf Eisen, mit Schwefelsäure auf Blei zu prüfen. Mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuß versetzt, darf dieselbe nicht blau gefärbt, und nachdem sie angesäuert worden, nicht braunroth gefällt werden, sonst war Kupfer zugegen. Auf Arsen hat man Wismuth zu prüfen, indem man die erwähnte Flüssigkeit zuletzt, unter Zusatz von Schwefelsäure, eindampft und dann den Rückstand der schon mehrfach erwähnten Arsenprobe unterwirft.

Anwendung des Wismuths.

Man benutzt das Wismuthmetall zu Legirungen, so z. B. liefern 8 Thl. Wismuth, 3 Thl. Zinn und 5 Thl. Blei eine leichtflüssige Legirung, die sogenannte Newton'sche Legirung, welche bei $94^1/_2{}^0$ schmilzt. Das schon mehrfach erwähnte leichtflüssige Metall (Rose's) besteht aus 2 Thl. Wismuth, 1 Thl. Blei, 1 Thl. Zinn und schmilzt bei $93^3/_4{}^0$. Diese Legirungen werden aber noch leichter schmelzbar, wenn man sie mit Quecksilber amalga-

mirt. Eine Legirung von 1 Thl. Wismuth, 2 Thl. Zinn und 1 Thl. Blei kann als Schnellloth von Klempnern benutzt werden; eine andere Schnellothmasse ist bereits beim Blei angeführt; dieselbe besteht aus gleichen Theilen Blei und Zinn. Eine Legirung von 3 Thl. Blei, 2 Thl. Zinn und 5 Thl. Wismuth, deren Schmelzpunkt bei 91°,66 liegt, eignet sich zum Abklatschen von Holzschnitten u. s. w. Bei Benutzung der Wismuthlegirung für den letzteren Zweck und zur Darstellung von Stereotypplatten bedingt die Ausdehnung des Wismuths beim Erstarren die Schärfe des Abklatsches und der Platten.

Eine ähnliche Legirung aus Wismuth, Blei und Zinn von bestimmtem Schmelzpunkte hat man angewendet, um das Explodiren der Dampfkessel zu verhindern. Zu diesem Zweck verschließt man ein kurzes Rohr, welches in den Dampfkessel eingeschraubt ist, mit einer Platte der Legirung; steigt dann die Temperatur der Dämpfe bis zum Schmelzpunkt der Legirung, so schmilzt die Platte und die Dämpfe entweichen; dennoch ist es vorgekommen, daß trotz dieser angewandten Vorsicht, manche Kessel platzten, bevor die schmelzbare Masse flüssig wurde. Die Ursache dieser plötzlichen Einwirkung ist, daß die Expansionskraft des Dampfes sich so schnell entwickelt, daß das schmelzbare Metall möglicher Weise nicht angegriffen werden kann. Das Verhältniß davon der einzelnen Bestandtheile dieser Legirung wechselt, je nachdem Druck des erforderlichen Dampfes.

Außerdem benutzt man das Wismuthmetall zur Darstellung von Wismuthpräparaten.

Hinsichtlich der Production mag bemerkt werden, daß in Sachsen jährlich 150—180 Ctr. Wismuth gewonnen werden.

Verbindungen des Wismuths.

Das Wismuth verbindet sich mit dem Sauerstoff in vier Verhältnissen, Wismuthoxydul, Wismuthoxyd, Wismuthüberoxyd und Wismuthsäure.

Wismuthoxydul (BiO_2; in 100 Thl. 92,86 Wismuth, 7,14 Sauerstoff) stellt ein braun-schwarzes Pulver dar, welches beim Erhitzen an der Luft zu Wismuthoxyd verglimmt und beim Erhitzen mit Kohle zu Wismuth reducirt wird. Man erhält es durch vorsichtiges Erhitzen des Wismuths an der Luft, oder durch Digestion von basisch-salpetersaurem Wismuthoxyd mit einer Auflösung von Zinnchlorür und Auswaschen des entstandenen Niederschlags, welcher aber zinnhaltig sein soll. Ferner gewinnt man ein Wismuthoxydul, wenn man ein Gemisch der schwach-sauren Lösung von Wismuthchlorid und Zinnchlorür in eine mäßig verdünnte Kalilösung (1 Kali in 16 Wasser) gießt, so daß ein Ueberschuß von Kali vorhanden

bleibt. Die dem braunen Niederschlag beigemengte geringe Quantität Zinnoxyd läßt sich durch Behandeln mit concentrirter Kalilauge bei 40° bis auf Spuren entfernen.

Wismuthoxyd (BiO_3; in 100 Thl. 89,65 Wismuth, 10,34 Sauerstoff) findet sich natürlich als Wismuthocker und erscheint auf künstlichem Wege dargestellt als strohgelbes Pulver von 8,17 spec. Gew., welches beim Erhitzen vorübergehend rothgelb wird und bei höherer Temperatur zu einem braungelben Glase, dem Wismuthglase schmilzt. Durch Wasserstoff und Kohle wird das Wismuthoxyd leicht reducirt. Mit Kieselerde schmilzt es zu einem farblosen Glase, mit Wasser bildet es ein Hydrat, mit farblosen Säuren farblose Salze. Man erhält das Wismuthoxyd durch Verbrennen des Wismuths in der Glühhitze, oder durch vorsichtiges Glühen von basisch-salpetersaurem Wismuthoxyd. Das Hydrat wird gewonnen, wenn man die Lösung der Wismuthoxydsalze mit Aetzalkalien fällt, welche dasselbe im Ueberschuß nicht lösen, wodurch es sich vom Bleioxyd unterscheiden läßt.

Prüfung.

Die Lösung des Wismuthsoxyds in stärkeren Mineralsäuren, in denen es vollkommen löslich ist, darf durch Schwefelsäure nicht getrübt werden (Bleioxyd). Wasser derselben zugesetzt muß eine schön weiße Fällung hervorbringen, die davon abgegossene Flüssigkeit darf durch Blutlaugensalz nicht blau (Eisen) und nicht braunroth (Kupfer) gefällt werden (siehe übrigens Prüfung des Wismuth)s.

Anwendung.

Das Wismuthoxyd besitzt eine große auflösende Kraft für andere Oxyde; man hat es daher benutzt um die Wirkungen der Farben zu zerstören, welche durch manche als Flußmittel benutzte Substanzen geliefert werden. Mit Borsäure und Kieselsäure geschmolzen, dient es zu optischen Gläsern und man hat es auch zum Anhaften der Vergoldungen in den Porzellanfabriken angewandt.

Wismuthüberoxyd (BiO_4) ist ein dunkelbraunes Pulver, welches in der Hitze und mit Säuren behandelt, sich im Allgemeinen wie das Bleiüberoxyd verhält. Man stellt es durch Kochen einer Lösung von Wismuthoxyd mit unterchlorigsaurem Natron dar.

Wismuthsäure (BiO_5; in 100 Thl. 84,2 Wismuth und 15,8 Sauerstoff) stellt ein rothes Pulver dar, welches erhalten wird, wenn man frischbereitetes Wismuthsoxydhydrat in einer concentrirten, siedenden Kalilösung vertheilt und dann Chlorgas in dieselbe hineinleitet. Der entstandene rothe

Niederschlag enthält, außer Wismuthsäure wismuthsaures Kali und Wismuthoxyd, von denen man die erstere dadurch entfernt, daß man das Gemenge mit verdünnter Salpetersäure längere Zeit der Wärme aussetzt, wobei die Wismuthsäure als Hydrat $BiO_5 + HO$ zurückbleibt. Man kann jedoch die Säure auch wasserfrei erhalten, wenn die Kalilösung nicht in einem zu großen Ueberschuße vorhanden ist; sie hat dann eine braune Farbe und verbindet sich nicht mit Kali.

Erkennung und Bestimmung des Wismuths (sowie dessen Oxyde).

Die Wismuthverbindungen liefern mit Soda gemengt in der inneren Löthrohrflamme auf der Kohle spröde, unter dem Hammer zerspringende Wismuthkörner, wobei die Kohle sich gleichzeitig mit einem geringen gelben Anflug von Oxyd beschlägt. Kali und Ammoniak fällen Wismuthoxydhydrat aus den Lösungen, als weißen im Ueberschuß des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag; kohlensaures Natron fällt weiß; chromsaures Kali gelb. Dieser Niederschlag unterscheidet sich von chromsaurem Bleioxyd dadurch, daß es in verdünnter Salpetersäure löslich, in Kali unlöslich ist. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium bewirken in neutralen und sauren Lösungen schwarze, in verdünnten Säuren, in Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen und Cyankalium unlösliche Niederschläge von Schwefelwismuth. Cyankalium fällt weiß; der Niederschlag ist im Ueberschuß des Fällungsmittels unlöslich; besonders charakteristisch ist aber, daß aus den Lösungen der neutralen Wismuthsalze durch vieles Wasser, ein weißer Niederschlag von einem basischen Wismuthsalze erzeugt wird, welcher sich in Weinsteinsäure nicht löst, während die unter gleichen Umständen gebildeten basischen Antimonsalze in Weinsteinsäure löslich sind.

Die Wismuthsäure ist in freiem Zustande leicht dadurch zu erkennen, daß sie in der Glühhitze gänzlich in Wismuthoxyd übergeht, daß Schwefelsäure aus ihr Sauerstoffgas entwickelt und sie in schwefelsaures Wismuthoxyd verwandelt. Wismuthüberoxyd erkennt man durch das Verhalten gegen Säuren; jedoch sind diese beiden Oxydationsstufen von untergeordneter Wichtigkeit und die Hauptsache ist immer das Wismuth und Wismuthoxyd.

Für das Ausbringen des Wismuths mag bemerkt werden, daß Erze, welche gediegenes Wismuth in größerer Menge eingewachsen enthalten, in Mengen von 25 Loth, in einen Thontiegel, mit einer Oeffnung im Boden, gebracht werden, welchen man in einen anderen Tiegel setzt, von denen der letztere mit Asche umgeben, während der erstere mittelst Kohle bis zum Rothglühen erhitzt wird. Das Wismuth wird nun aussaigern, in den Untersatz abfließen und kann nach dem Erkalten gewogen werden. Ist diese

Methode auch nicht sehr genau, so genügt sie doch zur Controle des Hüttenprozesses. Erze, welche neben gediegenem Wismuth, Schwefelmismuth enthalten, können nach Art der Bleiproben mit schwarzem Fluß oder gleichzeitigem Zusatz von Eisen probirt werden. Da gewöhnlich die Erze viele Erden enthalten, so wird ein Zuschlag von 50 — 100% Boraxglas gegeben. Das erfolgende Wismuthkorn enthält, wenn die Erze unrein waren, noch andere Metalle und in diesem Falle kann der Wismuthgehalt nur auf nassem Wege bestimmt werden, indem man das Korn, mit Salpetersäure behandelt, abfiltrirt, Blei und Wismuth durch kohlensaures Ammoniak ausfällt, den Niederschlag in Essigsäure löst und aus dieser Lösung das Wismuth durch metallisches Blei niederschlägt. Man wäscht dann ersteres mit Wasser gut aus, trocknet bei 120° und wägt.

Das Wismuthoxyd wird aus seinen Lösungen überhaupt am besten durch kohlensaures Ammoniak gefällt; man läßt dann die Flüssigkeit nach der Fällung einige Stunden an einem warmen Orte stehen, filtrirt, wäscht gut aus, glüht in einem Porzellantiegel und bestimmt das so erhaltene Wismuthoxyd durch das Gewicht; — 89,9% vom Gewichte des Rückstandes kommen als metallisches Wismuth in Rechnung. Auf diese Weise läßt sich auch das Wismuth vom Quecksilber trennen. Enthält die Wismuthlösung aber Salzsäure oder Chlorid, so kann man kohlensaures Ammoniak direct nicht anwenden. Man fällt es vielmehr erst durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelwismuth, behandelt den Niederschlag mit Salpetersäure, filtrirt und fällt nun mit kohlensaurem Ammoniak. Die Trennung des Wismuthoxyds von Alkalien läßt sich ebenfalls durch kohlensaures Ammoniak oder durch Schwefelwasserstoff bewerkstelligen. Letzteres kann auch zur Trennung von alkalischen Erden und Metalloxyden, die aus der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden, Anwendung finden. — In 100 Thl. Schwefelwismuth sind 81,61 Wismuth enthalten.

Von den Metallen, deren Schwefelverbindungen in Schwefelammonium löslich sind, kann man das Wismuth durch Schwefelammonium trennen; solche Metalle sind z. B. Antimon, Arsen, Zinn ꝛc.; von letzteren läßt sich aber das Wismuth auch durch Salpetersäure trennen. Vom Blei kann es ferner durch Schwefelsäure, vom Kupfer durch kohlensaures Ammoniak geschieden werden, da kohlensaures Ammoniak im Ueberschuß zugesetzt, das kohlensaure Kupferoxyd auflöst, während Wismuth ungelöst bleibt.

Die Unlöslichkeit des basisch-salpetersauren Wismuthoxyds in salpetersaurem Ammoniak, läßt sich zur Trennung jenes Oxyds vom Bleioxyd, sowie auch für Trennung vom Quecksilber-, Blei-, Wismuth-, Kupfer- und Cadmiumoxyd benutzen.

Zur volumetrischen Bestimmung des Wismuths soll man sich nach

Pearson des sauren, chromsauren Kalis bedienen. 100 Thl. Wismuth erfordern 71,35 chromsaures Kali.

Pearson benutzte die Normallösungen: 7,135 Thl. chromsaures Kali in 1000 Wasser, entsprechend 10 Thl. Wismuth; 0,7135 Thl. chromsaures Kali in 1000 Thl. Wasser entsprechend 1 Thl. Wismuth; 0,07135 Thl. entsprechend 0,1 Wismuth.

Man fügt die Lösung des chromsauren Kali's zu der heißen Wismuthlösung bis kein chromsaures Wismuthoxyds mehr niederfällt und die überstehende Flüssigkeit eine gelbe Färbung zeigt. Enthält die Lösung des Wismuths gleichzeitig färbende Metallsalze, so wird die Gelbfärbung der Flüssigkeit schwieriger erkennbar. Das Ende der Probe wird daran erkannt, daß ein Tropfen der Flüssigkeit einen Niederschlag mit etwas Wismuthlösung erzeugt, welche man tropfenweise auf einer Porzellanfläche ausbreitet.

Verbindungen des Wismuths mit Schwefel und Chlor.

Das Schwefelwismuth findet sich in der Natur als Wismuthglanz. Künstlich erhält man die Verbindung krystallinisch als eine bleigraue Masse durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Wismuth. Die Zusammensetzung des Glanzes ist früher angegeben worden.

Chlorwismuth oder Wismuthchlorid ($BiCl_3$; in 100 Thl. 66,7 Wismuth, 33,3 Chlor) bildet sich beim Erhitzen von Wismuth in trocknem Chlorgas oder von 1 Thl. Wismuth mit 2 Thl. Quecksilberchlorid. Auch kann man Wismuth in Salzsäure auflösen; verdampft man dann diese Lösung, so erhält man zerfließliche Krystalle, welche 2 M.-G. Wasser enthalten. Verdampft man diese Lösung nachher an der Luft, so entweicht mit dem Wasser stets etwas Salzsäure; erhitzt man den Rückstand in einer Retorte, so destillirt, nachdem alles Wasser weggegangen ist, das wasserfreie Chlorid über, welches eine grau-weiße Masse darstellt, die schon bei mäßigem Erwärmen schmilzt.

Gießt man eine Auflösung von Wismuthchlorid in salzsäurehaltiges Wasser, so scheidet sich basisches Chlorid in Form eines blendend weißen Pulvers ab, welches früher als Schmink- oder Perlweiß benutzt wurde.

Unter den Wismuthoxydsalzen ist hier nur das salpetersaure Wismuth zu erwähnen.

Das neutrale salpetersaure Wismuthoxyd (BiO_3, $3\,NO_5 + 9\,HO$; in 100 Thl. 48,84 Wismuthoxyd, 34,10 Salpetersäure und 17,06 Wasser) krystallisirt in farblosen 6- oder 8-seitigen gedrückten Säulen oder Nadeln, die an der Luft verwittern, schon bei 27° Säure abgeben und bei stärkerem Erhitzen in Stickstoffoxyd, Sauerstoff und zurückbleibendes

Wismuth zerfallen. Dieses Salz wird sehr einfach durch Auflösen von Wismuth in Salpetersäure von 1,2 — 1,3 spec. Gew. und Abdampfen der Lösung erhalten. Die Hauptanwendung dieses Salzes ist die zur Darstellung des folgenden basischen Salzes.

Basisch=salpetersaures Wismuthoxyd, (Perlweiß, Schminkweiß). Es ist bereits erwähnt worden, daß alle neutralen auflöslichen Wismuthsalze durch Wasser zerlegt werden, und dieses ist daher auch mit dem zuvor erwähnten neutralen salpetersauren Wismuthoxyd der Fall, so daß die Bereitung des basischen Salzes sehr einfach ist, indem man nur gewisse Quantitäten Wassers zum neutralen Salze zuzusetzen braucht. Das angemessene Verhältniß ist etwa 24 Thl. heißes Wasser zu einem Theil des neutralen salpetersauren Salzes, wodurch dann 45% des basischen Salzes erhalten werden, während die überstehende Flüssigkeit ein saures Salz enthält. Der weiße Niederschlag des basischen Salzes wird mit heißem Wasser ausgewaschen; jedoch darf nicht zu viel Wasser angewandt werden; da derselbe hierdurch basischer wird. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, welche das saure Salz enthält, kann ganz oder doch beinahe zur Trockne verdunstet, und wie in dem vorhergehenden Falle, durch einen geringen Zusatz von heißem Wasser zersetzt werden. Das basische Salz stellt nach dem Trocknen ein perlweißes, lockeres Pulver dar, welches unter dem Mikroskop betrachtet, in krystallinischen Blättchen erscheint. Wird es aus sauren Lösungen mit wenig Wasser dargestellt, so sind die Krystalle nadelförmig und von einem seidenartigen Glanze. Die Zusammensetzung des Salzes ist wechselnd, und entspricht nach Einigen BiO_3, $NO_5 + 2\,HO$, nach Anderen BiO_3, $NO_5 + HO$. Die procentische Zusammensetzung wird angegeben zu: 80,67 oder 78,6 oder 76,30 Wismuthoxyd, 16,41 oder 18,3 oder 17,76 Salpetersäure und 2,92 oder 5,94 oder 3,1 Wasser.

Prüfung der Reinheit.

Das basische Salz muß sich in Salpeter= oder Salzsäure ohne Aufbrausen auflösen, widrigenfalls ist ein kohlensaures Salz zugegen. Die Lösung darf durch Zusatz von Blutlaugensalz nicht blau werden (Eisen); Chlorbarium darf darin keinen Niederschlag hervorbringen (Schwefelsäure), und Schwefelsäure ebenfalls nicht (Blei). Die Lösung in Salpetersäure darf durch salpetersaure Silberlösung nicht getrübt werden. Enthält das Wismuth Arsen, so ist es durchaus nothwendig, dasselbe vor der Anwendung aus dem vorliegenden Salze zu entfernen. Dieses kann geschehen, indem man die Lösung des neutralen Salzes mit Aetzkali behandelt und dann filtrirt. Das Filtrat enthält das Arsen als arsensaures Kali. Der Nieder=

schlag des gefällten Oxyds wird dann wieder in Salpetersäure gelöst und auf gewöhnliche Weise gefällt. Außerdem kann man auch 100 Thl. des neutralen Salzes zu demselben Zweck in 2—300 Thl. warmen Wassers auflösen, nachher durch Filtration der so erhaltenen Lösung von dem unlöslichen arsensauren Wismuthoxyd trennen, und die Zersetzung des Filtrats mit Hülfe von etwa 20 Thl. warmen Wassers bewirken. Enthält das basische Salz Arsen, so ist es durch Schwefelsäure zu zersetzen und nach der wiederholt angegebenen Methode zu prüfen.

Die Anwendung des basisch-salpetersauren Wismuthsoxyds bezieht sich darauf, um die Schmelzbarkeit mancher Flußmittel zu vergrößern. Im reinen Zustande wird es bei Porzellanvergoldungen benutzt und zwar zu 1 Thl. mit 15 Thl. Gold. Die beste Sorte wird unter dem Namen „Perl- oder Schminkweiß" als Schönheitsmittel verwerthet, da es der Haut einen angenehmen Glanz verleiht. Endlich wird es auch in der Heilkunde benutzt.

---

2. Edle Metalle.

Quecksilber.

Dieses einzige, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall findet sich in der Natur, theils in metallischem Zustande, theils mit Schwefel, Chlor und Selen verbunden, demnach als gediegenes Quecksilber, Zinnober, seltener als Quecksilberhornerz, als natürliches Amalgam, Quecksilberbranderz, Quecksilberfahlerz, Selenquecksilberblei, Selenquecksilber ꝛc.

Das gediegene Quecksilber (Jungfer-Quecksilber) findet sich flüssig in kleinen Kügelchen oder ausgebreitet als Ueberzug stark zinnweiß, stark metallglänzend von 13,5—13,6 spec. Gew., mit anderen Quecksilbererzen zu Idria in Friaul, Landsberg, Moersfeld und Wolfstein im Zweibrück'schen, bei Horzowitz in Böhmen, Almaden in Spanien, in Peru, China ꝛc.

Zinnober (Schwefelquecksilber) findet sich derb in krystallinischen Massen, faserig, blätterig, erdig, angeflogen, traubenförmig und eingesprengt, scharlachroth, ins Cochenillrothe und Bleigraue von muscheligem, unebenem Bruch, von 8,0—8,1 spec. Gew. Die procentische Zusammensetzung entspricht 85,00 Quecksilber, 14,25 Schwefel, oder nach der Berechnung 86,29 Quecksilber und 13,91 Schwefel; es ist demnach Einfach-Schwefelquecksilber (HgS).

Früher unterschied man Zinnoberspath, Faserzinnober und Zinnobererde. Zu ersterem wurde der krystallisirte, der krystallinisch-blätterige und faserige, zu letzterem der zerreibliche gerechnet.

Das dunkel-cochenillrothe, ins Schwärzliche übergehende Quecksilberlebererz ist ein Gemenge von Zinnober, Kohle, Kiesel- und Thonerde in verschiedenen Verhältnissen. Es besitzt ein spec. Gew. von 7,1 und findet sich in derben Massen zu Idria.

Das sogenannte Stahlerz ist ein etwas reines Lebererz. Das Branderz ist ein mit Zinnober, Eisenkies, Thon und Kieselerde vermischter Idrialit (Quecksilberbranderz) das Korallenerz ist ein unreines Lebererz.

Der Zinnober findet sich in ausgezeichneter Mächtigkeit mit den zuletzt genannten Erzen im Thonschiefer bei Idria, in Friaul und zu Almaden in Spanien. In geringerer Menge, am Landsberge bei Moschel, am Stahlberge und bei Wolfstein im Zweibrück'schen; sparsam bei Littfeld im Siegen'schen, im Dillenburgischen, in Sachsen, Baiern, Böhmen, Kärnthen, Steiermark ꝛc. Beträchtliche Mengen werden von China, Japan, Mexiko und Peru geliefert; auch in Obercalifornien hat man große Massen gefunden.

Das Quecksilberhornerz (Chlorquecksilber) meist krystallisirt, auch derb, angeflogen, weißgrau ins Aschgraue von 6,5 spec. Gew.; findet sich selten in Begleitung anderer Quecksilbererze. Es ist aus 85,12 Quecksilber, 14,88 Chlor zusammengesetzt.

Amalgam findet sich krystallisirt mit der Grundform des Rautendodekaëders; auch kugelig, derb, plattenförmig und angeflogen, silberweiß, stark metallischglänzend von 13,7—14,1 spec. Gew., im Zweibrückschen, Ungarn, Spanien ꝛc.. Es besteht aus 64 Quecksilber, 36 Silber; nach Anderen aus 73,3 Quecksilber, 25,0 Silber. Die anderen Quecksilbererze, wie auch der Arquerit, ebenfalls ein Amalgam, kommen selten vor.

Reines Quecksilber ist weiß, mit dem Silber verglichen, zeigt es einen Stich ins Blaue, besitzt ausgezeichneten Metallglanz, bei — 40° wird es starr, hämmerbar und kann beim Erstarren in regelmäßigen Oktaëdern erhalten werden. Bei etwa 360° fängt es an zu sieden, und bildet einen farblosen Dampf. Bei 4° C. zeigt es ein spec. Gew. von 13,58, bei 17° 13,55, bei 0° 13,59, in starrem Zustande 14,39. Der Quecksilberdampf zeigt eine Dichtigkeit von 6,97.

Das Quecksilber zersetzt das Wasser bei keiner Temperatur. Bei längerem Aufbewahren an der Luft trübt sich seine Oberfläche und bedeckt sich mit einem Häutchen; bei höherer Temperatur nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in rothes Quecksilberoxyd. Durch anhaltendes Reiben mit Zucker, Fett ꝛc. wird das Quecksilber so fein zertheilt, daß es als schwarzgraues Pulver erscheint; mit Metallen verbunden, bildet es die sogenannten Amalgame. Von Salpetersäure wird es schon in der Kälte, von Schwefelsäure erst beim Erwärmen, von Salzsäure weder in der Kälte, noch in der

Wärme angegriffen. Mit Chlor, Schwefel, Jod und Phosphor verbindet es sich direct.

Zur Gewinnung des Quecksilbers läßt sich das gediegene Quecksilber benutzen, indem man dasselbe einer mechanischen Reinigung unterwirft und zu dem Ende durch Leder preßt. Die bei Weitem größere Menge des im Handel vorkommenden Quecksilbers wird aber aus dem Zinnober dargestellt. Derselbe wird für diesen Zweck entweder mit gelöschtem Kalk oder Eisenspänen innig gemengt und aus gußeisernen Retorten destillirt, wobei der Quecksilberdampf sich in irdenen Retorten ansammelt, welche bis nahe zur Mündung des Retortenhalses mit Wasser angefüllt sind; oder man erhitzt den Zinnober in einem Ofen unter Luftzutritt, wobei der Schwefel zu schwefliger Säure verbrennt, während das Quecksilber in Dampfform entweicht und auf geeignete Weise verdichtet werden kann.

Zu Idria in Illyrien wird das in einem bituminösen Mergelschiefer vorkommende Zinnobererz nach der Trennung in gröberes und kleineres, Siebsetzen und Schlämmen, in einer Art Flammenofen abgeröstet und das Quecksilber gleichzeitig verflüchtigt. Die Verbrennungsgase, der Quecksilberdampf und die schweflige Säure gelangen durch Füchse in größere Vorkammern, wo auf Schüsseln quecksilberhaltige Rückstände durch die Erhitzung ihr Quecksilber abgeben. Der Zug führt die Gase aus diesen Vorkammern in zwei weite lange, mit Wasser kühlgehaltene Röhren, von da in mehrere große Kammern, die mit einem dritten, weiten, gegen die Kammern geneigten Rohre in Verbindung stehen, durch welches die Gase, in die über dem Flammenofen aufgestellte weite Esse gelangen, wo sie durch Zwischenwände einen längeren Weg zurückzulegen gezwungen sind, bis sie endlich in die Luft entweichen können. Fast sämmtliches Quecksilber verdichtet sich in den ersten beiden Röhren, die gegen die Kämmern geneigt sind; wenig davon sammelt sich in den letzteren an; ein noch geringerer Antheil findet sich mit Ruß und Staub in der dritten Röhre und in der Abtheilung der Esse. Es ist mit Kohlenstaub und Ruß innig gemischt; man nennt das Gemenge Stuppe und trocknet es, worauf durch Zerreiben auf einer schiefen Ebene, die Quecksilberkügelchen, zu größeren Massen vereinigt, in untergestellte Gefäße abfließen und die noch quecksilberreichen Rückstände in den Ofen gebracht werden. — Die älteren Oefen sind bedeckte Schachtöfen, in denen durchbrochene Gewölbe mehrere Abtheilungen bilden. Die unterste wird mit gröberem Erze, die mittlere mit kleinerem, die oberste endlich mit Stuppe auf eisernen Schüsseln beschickt. In neuerer Zeit hat man, um eine ununterbrochene Quecksilberdestillation herbeizuführen, Versuche mit verschiedenen Schacht- und Flammenöfen angestellt, und macht die reicheren Erze, welche von der ganzen Erzeugung an Quecksilber die größere Hälfte liefern und im Durchschnitt 4—8%

Quecksilber enthalten, in Schachtöfen mit vielen gemauerten Verdichtungskammern zu Gute, die ärmeren, kleineren Erze mit $^3/_4$ — $1^0/_0$ Quecksilbergehalt in besondern Flammenöfen.

Figur 36 A zeigt einen zu Idria benutzten Schachtofen mit Verdichtungskammern. a ist Rostfeuerung des Schachtes, b sind durchbrochene

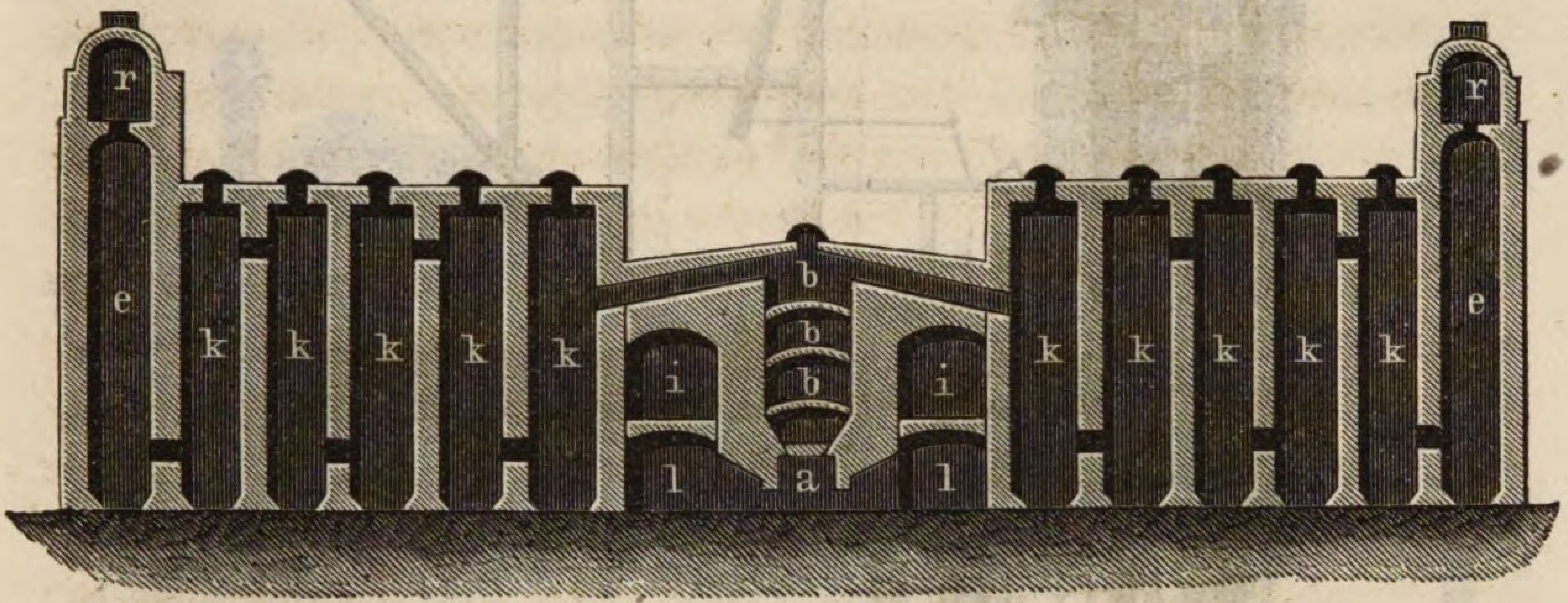


Fig. 36 A.

Gewölbe, durch welche die heißen Verbrennungsgase mit Sauerstoff gemengt, streichen und dann mittelst Seitenkanäle in ein System von Kammern k gelangen, wo sie mehrere Male auf und abzugehen gezwungen sind, bis sie endlich in die Essen e gelangen und über r in die Luft entweichen. i und l sind Räume, von denen kleine Kanäle ausgehen, durch welche man Luft den Erzen zugehen läßt. — Das verdichtete Quecksilber sammelt sich größten Theils am Boden der (3 ersten) Kammern an und fließt dann über Rinnen in Behälter ab.

Figur 36 B zeigt einen zu Idria in neuerer Zeit benutzten Flammenofen (Alberti's Quecksilberdestillirofen). a ist ein aus Ziegeln hergestellter flacher Heerd, worauf das Erz in drei Abtheilungen vertheilt wird, indem es zuerst auf die hinterste, durch die Oeffnung b gelangt, welche vom Feuer am entferntesten ist. c ist eine zwischen Heerd und Feuerraum mündende Brandgasse. Sobald die erste Abtheilung in diese entleert ist, rückt man die beiden anderen vor und besetzt die letzte mit frischem Erz. Die Quecksilberdämpfe treten gemeinschaftlich mit den Verbrennungsproducten durch einen Fuchs in eine Vorkammer d, aus dieser in zwei nach Außen geneigte, von kaltem, aus der Röhre e tröpfelnden Wasser, abgekühlte Röhren f, welche in große, zwei Etagen über einander bildende Kammern g münden. Diese stehen durch die Röhre h mit einer durch Scheidewände abgetheilte Esse k in Verbindung. Das meiste Quecksilber verdichtet sich in den Röhren f, deren mehrere neben einander liegen, und ist mit Stuppe gemengt, woraus man nach dem Trocknen das Metall abfließen läßt.

Zu Almaden in Spanien geschieht die Röstung ebenfalls in einem Schachtofen, Figur 37 A, in welchem die Erze, meist in quarzige und thonige Gangart eingewachsene Zinnober, auf einem durchbrochenen Gewölbe

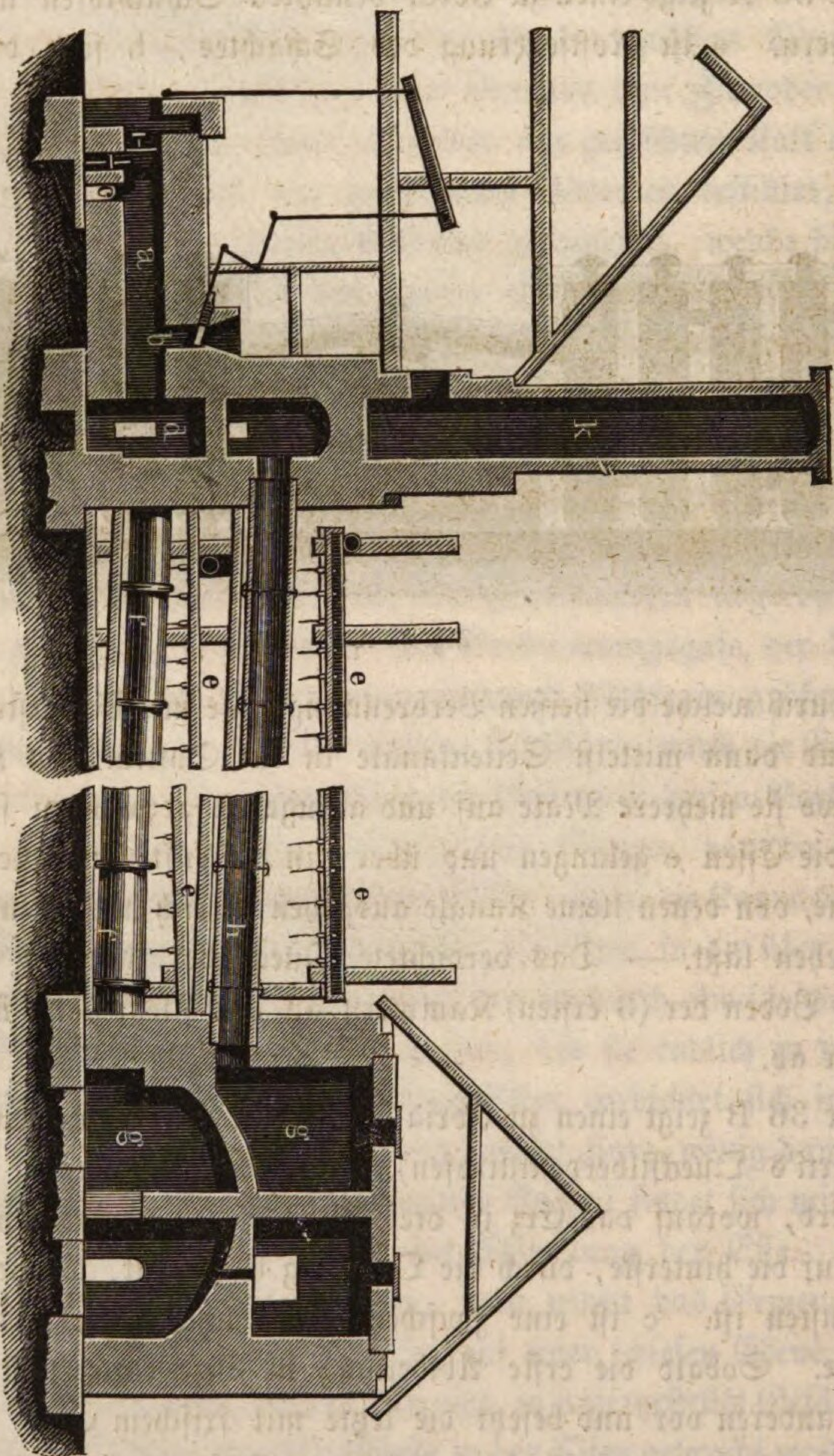


Fig. 36 B.

b durchgeschichtet und mit Rückständen bedeckt, durch Brennmaterial bei a erhitzt werden. Die Einrichtung der Verdichtungsvorrichtungen ist jedoch abweichend von der zu Idria und besteht in einem System irdener birnförmiger Gefäße (Aludeln s. Fig. 37 C), mit einem weiteren und zweiten entgegengesetzten, engeren Halse, welche man in den weiten Hals einer andern Aludel einfügt und so eine lange Reihe dieser Verdichter mit engeren Füchsen des Schachtofens in Verbindung bringt, welche aber nicht unmittelbar in diesen, sondern

in zwei Vorkammern münden, in welche die in der Kammer b erzeugten Dämpfe zunächst entweichen. Gewöhnlich dienen 10 Reihen Aludeln, l, für einen Ofen, welche auf dem sogenannten Aludelplan k ruhen. Aus den

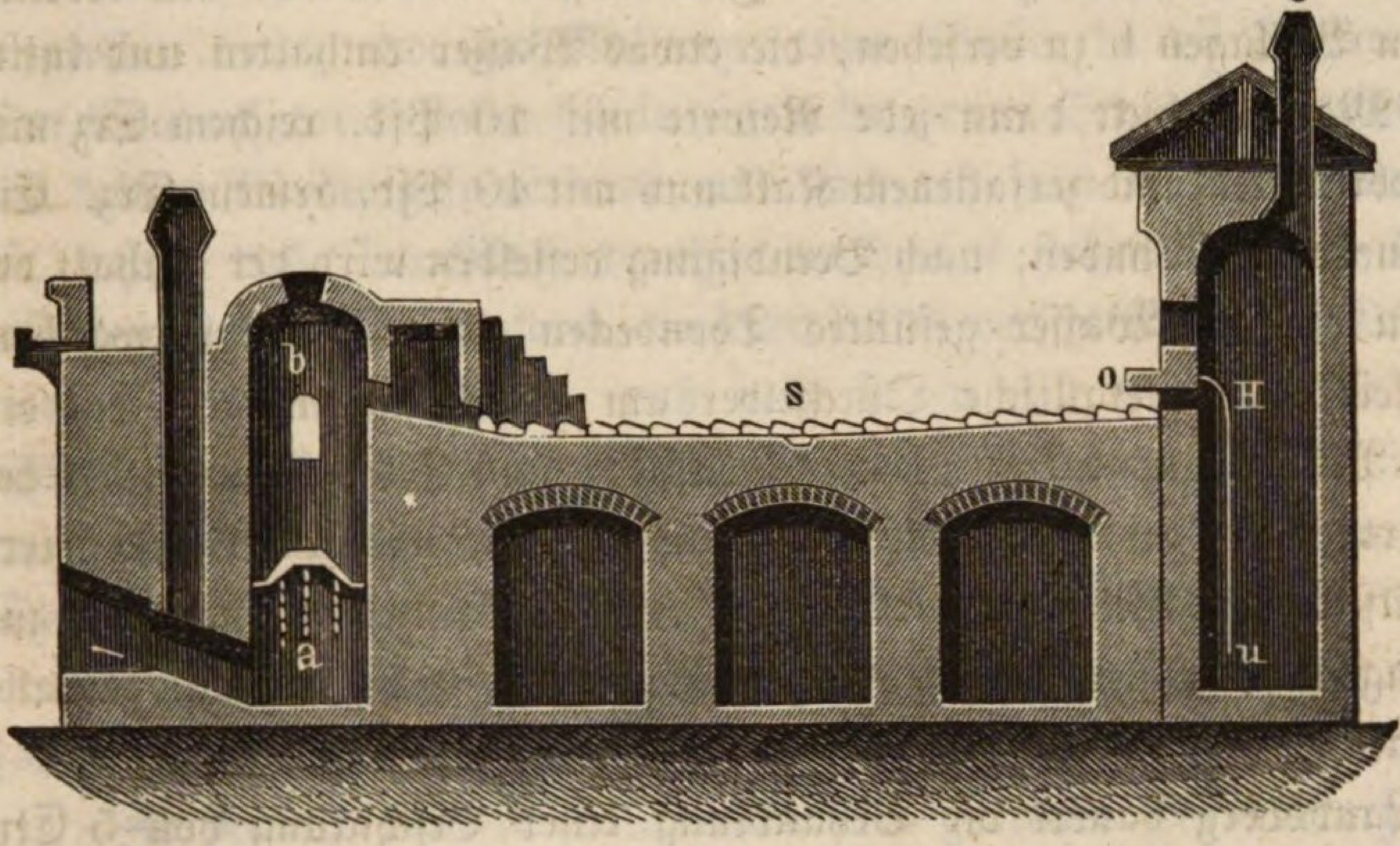


Fig. 37 A.

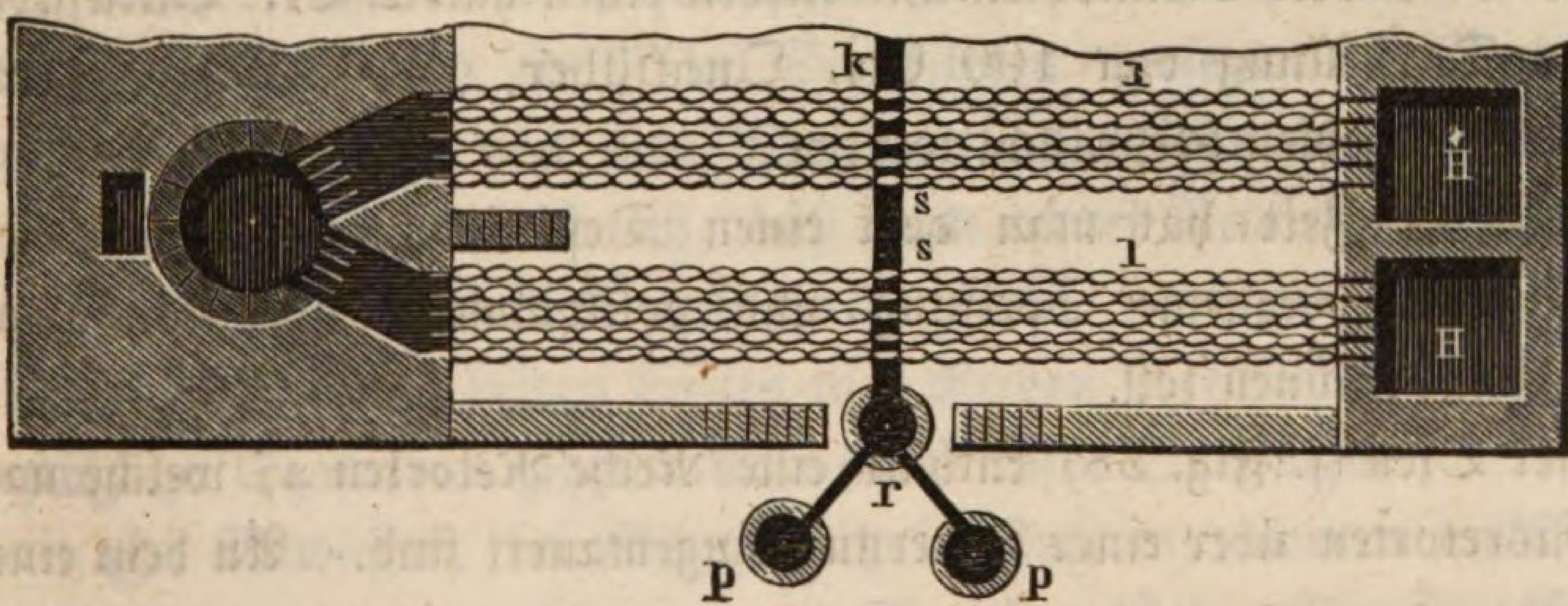


Fig. 37 B.



Fig. 37 C.

Fugen der am tiefsten Punkte liegenden Aludeln fließt das verdichtete Quecksilber bei s durch eine Rinne in drei eiserne Behälter, r p p, welche die Stelle eines Sammelbeckens vertreten.

Aus den Aludeln treten die Dämpfe durch mehre Kanäle, o, in die kleine Abtheilung, u, der Esse H, wo sich noch etwas Quecksilberstaub absetzt, und endlich bei G in die Luft. — Der Ofen wird anfangs schwach, dann 12—15 Stunden stärker gefeuert, hierauf 2 Stunden lang die stärkste Hitze gegeben und dann die Feuerung o o eingestellt, worauf nach dem Erkalten des Ofens die Entleerung der Aludeln und Reinigung von Quecksilberstaub folgt. Die jährliche Ausbeute des Bezirks von Almaden beträgt durchschnittlich 1 Million Ctr. Zinnobererz, wovon an 80,000 Pfd. reines Quecksilber erfolgen. Im Zweibrück'schen oder vielmehr in der Rheinpfalz kommt das Zinnobererz gewöhnlich schon mit Kalkstein gemengt vor, oder es wird Kalk hinzugebracht, und das Quecksilber überdestillirt, wobei Schwe-

felcalcium und schwefelsaurer Kalk gebildet werden. Es werden dazu Retorten mit Vorlagen benutzt, von denen man die letzteren mit etwas Wasser füllt. Man pflegt reiches von armem Erz zu trennen, 30—50 eiserne Retorten von 3 Fuß Länge und 16 Zoll Weite im Bauche mit irdenen krugartigen Vorlagen b zu versehen, die etwas Wasser enthalten und lutirt werden. Man beschickt dann jede Retorte mit 40 Pfd. reichem Erz und 15 Pfd. gebranntem und zerfallenem Kalk und mit 40 Pfd. armem Erz. Ein Brand dauert 10 Stunden; nach Beendigung desselben wird der Inhalt der Vorlage in ein mit Wasser gefülltes Thonbecken gezogen und verwaschen. Hierbei bleibt das metallische Quecksilber am Boden liegen, während ein schwarzes Pulver aus metallischem Quecksilber und Schwefelquecksilber bestehend, fortgespült, gesammelt, mit Kalk gemengt und wieder destillirt wird. Das Quecksilber trocknet man mit Lumpen, reibt die einzelnen Kügelchen zur Vereinigung mit gepulvertem Kalk zusammen und destillirt nöthigenfalls noch einmal.

Zu Landsberg dauert die Behandlung einer Beschickung von 5 Ctr. mit 1—2 Ctr. Kalk etwa 6 Stunden; drei Destillationen erfordern einen Aufwand von 15 Ctr. Steinkohlen und liefern einen halben Ctr. Quecksilber, so daß zur Darstellung von 100 Ctr. Quecksilber, 12000 Ctr. Erz und 3000 Ctr. Steinkohlen verbraucht werden.

In neuerer Zeit hat man dort einen Destillirapparat eingerichtet, welcher sich durch bequeme Speisung und vollkommene Verdichtung des Quecksilbers auszeichnen soll.

Dieser Ofen (f. Fig. 38) enthält eine Reihe Retorten a, welche nach Art der Gasretorten über einer Feuerung eingemauert sind. An dem einen

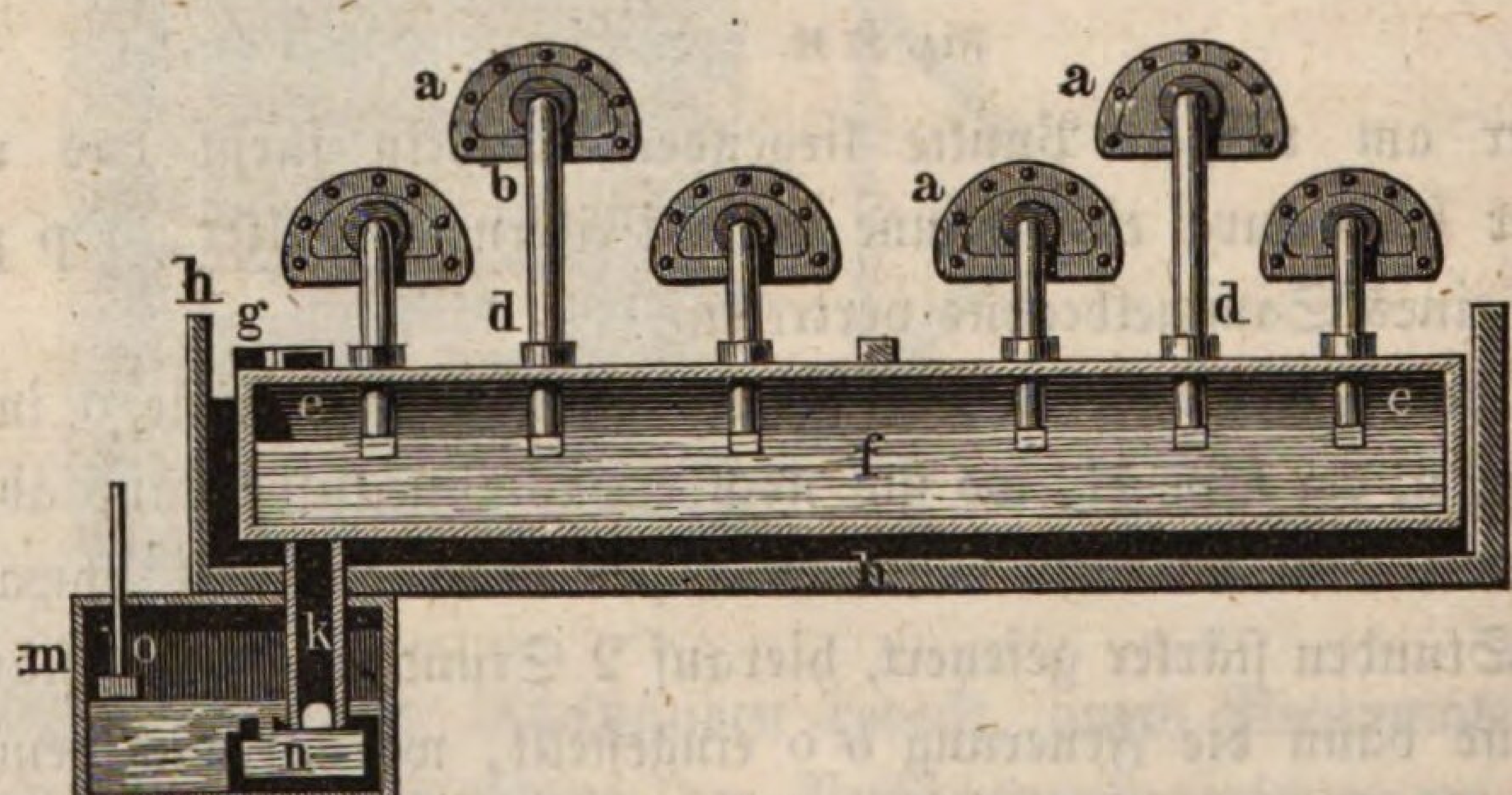


Fig. 38.

Ende sind dieselben mit einer Röhre versehen und am andern Ende mit einem Stöpsel, welcher durch eine eiserne Schraube an seinem Platze festgehalten wird, luftdicht verschließbar. Die Ausführungsröhren b sind mit einer Dille d versehen, welche durch einen Schraubenpflock geschlossen ist.

Durch letzteren kann ein Draht geführt werden, um sich zu überzeugen, ob die Röhre, frei von Quecksilberschwarz ist. Mit den Röhren b steht ein gußeiserner Condensator e in Verbindung, welcher bis f mit Wasser gefüllt ist. Durch ein daran angebrachtes Wasserventil g wird jede Gefahr einer Explosion durch etwaiges Aufsteigen von Wasser in die Röhren verhütet. Der Condensator befindet sich in einem hölzernen Troge h, welcher beständig mit kaltem Wasser gespeist wird, und nach der einen Seite hin etwas geneigt ist, damit das Quecksilber dorthin durch eine stehende Röhre k in einen eisernen Kasten fließen kann, welcher bei m verschlossen ist. Die Röhre k wird dadurch abgeschlossen, daß man sie in eine mit Quecksilber gefüllte Schale n tauchen läßt. Die allmählige Anhäufung des Quecksilbers wird durch die Stellung des graduirten eisernen Schwimmers o angezeigt. — Die Ladung für jede Retorte beträgt 5 Ctr. Erz, welches nach 3 Stunden verarbeitet sein soll. — Die jährliche Quecksilberproduction der Rheinpfalz soll etwa 550 bis 600 Ctr. betragen.

Zu Neualmaden in Californien wird gattirtes Zinnobererz mit gepulvertem und gebranntem Kalk aus eisernen Retorten destillirt. Auch hat man wohl früher das Schwefelquecksilber in Californien durch Röstung und Zuschläge von Kalk in Schachtofen zersetzt. — Das Verfahren in Siebenbürgen ist von dem Rheinbaier'schen sehr wenig abweichend und unterscheidet sich nur dadurch, daß man irdene Retorten anwendet, welche zur Hälfte mit Zinnober und Kalk gefüllt werden. Ein Ofen enthält 16 Retorten, die zu beiden Seiten in 2 Reihen übereinander liegen. — Man erzeugt zu Szalathna jährlich über 5000 Pfd. Quecksilber.

Zu Altwasser, bei Schmöllnitz in Ungarn, werden quecksilberhaltige Fahlerze verhüttet, welche man in Stadeln röstet. Die Quecksilberdämpfe steigen dabei auf und verdichten sich in den höheren Erdschichten. Sobald die obersten Lagen stellenweise warm werden oder gar Quecksilberdämpfe entweichen, bestürzt man die betreffenden Stellen sogleich mit Erz. Nach 3 Wochen ist die Röstung beendigt. Die oberen quecksilberreichen Schichten werden mit eisernen Schaufeln behutsam abgehoben, in kupferne Rätter geworfen, und in einem mit Wasser gefüllten Bottich abgewaschen, wobei sich das Quecksilber von den gröberen Erztheilen trennt.

Das Quecksilber wird entweder in schmiedeeisernen Flaschen, oder in zusammengeschlagenen Säcken von gegerbten Hammelfellen in den Handel gebracht. Aus China hat man es in ausgehöhlten und mit Harz verschlossenen Bambusstäben nach England geliefert. Mitunter ist das in dem Handel vorkommende Quecksilber ziemlich rein, meistens aber enthält es größere oder geringere Mengen anderer Metalle, wie z. B. Blei, Zinn, Wismuth, Kupfer und außerdem Staub und sonstige Unreinigkeiten. Zur Rei=

nigung von dem beigemengten Staub rc., preßt man dasselbe durch Leder und was die Befreiung von aufgelösten Metallen anbetrifft, so hat man dafür zahlreiche Vorschriften gegeben. — Durch Destillation läßt sich ein fast reines Quecksilber erhalten. Man destillirt aus einer kleinen beschlagenen Retorte und füllt den Bauch desselben mit Eisendrehspänen, welche verhindern sollen, daß die in Folge heftigen Aufstoßens emporgeschleuderten Theile in die angelegte Vorlage überspritzen können. Man destillirt über freiem Feuer und füllt die Vorlage halb mit Wasser an; — der Hals der Retorte muß dicht über den Spiegel desselben reichen. Auch kann man eiserne Quecksilberflaschen zur Destillation benutzen. Wird das käufliche Quecksilber kalt mehrere Wochen lang mit englischer Schwefelsäure unter öfterem Umschütteln in Berührung gelassen, so löst diese Säure die fremden, leichter oxydirbaren Metalle auf. Ferner kann man zur Reinigung auch das Quecksilber kurze Zeit in einer Porzellanschale mit $^1/_{60}$ einer Lösung von Eisenchlorid von 1,48 spec. Gew., welche mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünnt ist, verreiben. Die entstandene Eisenchlorürlösung, welche die fremden Metalle enthält, so wie das gebildete Quecksilberchlorür lassen sich durch wiederholtes Abspülen mit Wasser entfernen. Erwärmt man dann das Quecksilber bis zur Trockne, so fließen die Kügelchen in einander.

Prüfung der Reinheit.

Ob Quecksilber nicht flüchtige Beimengungen enthält, darüber entscheidet die Destillation in einer kleinen Retorte mit Vorlage, wobei man sich jedoch gegen das Einathmen der Dämpfe zu schützen hat. Alle nicht flüchtigen Substanzen bleiben zurück, und sind dann namentlich auf Kupfer, Blei, Wismuth rc. zu prüfen. Um nun zu wissen, ob ein Quecksilber überhaupt unrein ist, kann man einen Tropfen desselben mit gewöhnlicher Salpetersäure in einem Schälchen übergießen, wodurch es bei einem Gehalt an fremden Metallen in rotirende Bewegung geräth, was bei reinem Quecksilber nicht der Fall ist.

Anwendung des Quecksilbers.

Das meiste Quecksilber wird vermöge seiner Eigenschaft, mit anderen Metallen, Amalgame zu bilden, zum Amalgamationsprozeß der Silbererze verwendet; ferner zum Ausziehen des Goldes aus seinen Erzen. Sodann benutzt man Amalgame zum Spiegelbelegen, zur Feuervergoldung, zur Verfertigung physikalischer Apparate, zu Reibzeugen der Elektrisirmaschine. Auch dient das Quecksilber zur Seiretage der Hutmacher (einer Lösung von Queck-

silber in Salpetersäure), zur Fabrikation des Sublimats, Zinnobers, Knallquecksilbers und anderen Quecksilberverbindungen.

Mit Zink verbindet sich das Quecksilber in der Wärme; man schmelzt Zink und setzt heißes Quecksilber hinzu (siehe Zinklegirungen). Aus 1 Thl. Zink und 2 Quecksilber erhält man eine krystallisirbare Verbindung, 8 Thl. Zink und 1 Quecksilber geben ein sprödes Amalgam. Eine Legirung von 1 Zink und 12 Thl. Quecksilber wird zur sogenannten falschen Vergoldung des Kupfers gebraucht; man kocht letzteres mit ersterem bei einem Zusatz von Weinstein und Salzsäure. Mit Zinn vereinigt sich das Quecksilber sehr rasch, besonders wenn ersteres geschmolzen ist. 1 Thl. Zinn und 3 Thl. Quecksilber geben ein in Würfeln krystallisirendes Amalgam. Das Zinnamalgam dient zum Belegen gläserner Spiegel. Zu dem Ende wird Stanniol auf einer glatten Tafel von Marmor ausgebreitet, auf derselben etwas Quecksilber verrieben und auf das so verquickte Zinn mehrere Linien hoch Quecksilber aufgetragen (siehe das Weitere unter „Glasfabrikation"). Für gekrümmte Spiegel wendet man ein Amalgam aus gleichen Theilen Zinn, Blei, Wismuth mit dem neunfachen Gewicht Quecksilber an, welches beim Herumschwenken in dem hohlen Raume der Kugel sich an das Glas anlegt und eine Belegung bildet, welche allmälig durch Verdampfen des Quecksilbers fest wird. Auch kann man ein Amalgam von 4 Thl. Zinn und 1 Quecksilber in die Kugel tragen, diese bis zum Schmelzpunkte des Amalgams erwärmen und dann schwenken.

Ein Amalgam aus 1 Thl. Zinn, 1 Thl. Zink, 2 Thl. Quecksilber wird für die Reibzeuge der Elektrisirmaschinen benutzt, (Kienmayer's A.) Oder man kann auch für denselben Zweck 2 Zinn, 3 Zink und 4 Quecksilber nehmen.

Um das Amalgam zu bereiten, schmelzt man zuerst das Zinn in einem hessischen Tiegel, setzt dann stückweise das Zink hinzu und endlich das Quecksilber, welches vorher erhitzt, unter beständigem Umrühren langsam hinzugefügt wird, während der Tiegel schon vom Feuer genommen worden ist; man gießt dann unter fortwährendem Umrühren mit einem eisernen Stabe die Masse langsam ins Wasser; man erhält es auf diese Weise gekörnt, und kann es auf Papier mit einem Hammer feinreiben; es wird nun getrocknet in einem wohlverschlossenen Gefäße verwahrt. Will man es auf Leder auftragen, so muß man dasselbe mit Fett bestreichen und das Amalgam mit einem Messer gleichmäßig vertheilen. Auch kann man das Amalgam auf das Leder schütten, dann umkehren und auf Papier herumreiben.

Ein Amalgam von Cadmium, Zinn und Quecksilber kann zur Ausfüllung hohler Zähne benutzt werden und als Zahnkitt dienen; auch pflegt man noch Gold und Silber hinzuzusetzen; man kann aber zu demselben

Zweck schon ein einfaches Zinnamalgam, welches durch Verreiben von Stanniol mit Quecksilber erhalten wird, benutzen. Man bindet das Amalgam in Handschuhleder, preßt das überschüssige Quecksilber so kräftig als möglich aus, erwärmt trocken, reibt unter Wasser längere Zeit, und wiederholt dieses Verfahren; man gewinnt dadurch eine plastische Masse, welche schon nach einigen Tagen erhärtet. Zuerst benutzte man ein Kupferamalgam, welches erhalten wird, indem man Kupferpulver, (wie es aus Kupfervitriol durch Fällen mit Eisen erzielt), mit salpetersaurem Quecksilberoxydul befeuchtet; man gießt dann heißes Wasser auf und einverleibt dann die erforderliche Menge an Quecksilber. Das Amalgam, welches zwischen 25—33% Kupfer enthalten kann, erstarrt nach einiger Zeit zu einer sehr harten Masse; bis zum Siedpunkte des Quecksilbers erhitzt, schwellt es etwas auf, und es treten Quecksilbertröpfchen an die Oberfläche. Wird es nun in einer Reibschale verrieben, so wird es nach dem Erkalten und längerem Reiben so weich, daß man es, wie feuchten Thon, zwischen den Fingern kneten kann; besonders wenn man das zwischen den Fingern so zusammengeknetete Amalgam abwechselnd mit dem Pistill kräftig drückt. Mit einem solchen Amalgam, welches bald erhärtet, lassen sich Glasröhren hermetisch verschließen. — Direct vereinigt sich das Kupfer mit dem Quecksilber nicht; mit Cadmium hingegen verbindet sich das Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur, und man erhält dadurch ein Amalgam, welches in silberweißen Oktaëdern krystallisirt, hart und brüchig ist, schon bei 75 Grad schmilzt und 21,74 Cadmium und 78,26 Quecksilber enthält. Blei und Quecksilber verbinden sich sehr leicht, besonders wenn ersteres geschmolzen angewendet wird; die Amalgame sind weiß, glänzend und je nach der Menge des angewendeten Bleis, fest oder weich. Ein Amalgam aus gleichen Theilen krystallisirt. Auch mit Wismuth verbindet sich das Quecksilber sehr leicht: 1 Amalgam von 1 Wismuth und 2 Quecksilber krystallisirt bei langsamem Erkalten in Oktaëdern. Das Wismuthamalgam zeichnet sich durch Dünnflüssigkeit aus. Ein Amalgam von 1 Blei, 1 Wismuth und 3 Quecksilber ist so dünnflüssig, daß es durch Sämischleder gepreßt werden kann. 284 Thl. Wismuth, 118 Zinn und 201 Blei, sämmtlich fein zertheilt mit 1616 Thl. Quecksilber bei + 18° gemischt, sollen beim Amalgamiren eine Abkühlung bis — 10° erleiden. 1 Thl. Wismuth und 4 Thl. Quecksilber liefern ein Amalgam zum Belegen von Glaskugeln. Durch Zusammenschmelzen von 3 Zinn, 3 Wismuth und einem Zusatz von $1^1/_2$ heißem Quecksilber erhält man unechtes Malersilber (Musivsilber), welches zum Malen, Bedrucken und zur falschen Versilberung benutzt wird.

Gold und Silber lösen sich leicht in Quecksilber auf und die dadurch erhaltenen Amalgame dienen zur Feuervergoldung und Feuerversilberung,

indem man das zu vergoldende oder versilbernde Metall, namentlich Messing, Tomback u. s. w. mit demselben erhitzt; damit sich das Amalgam leicht auf dem Metall ausbreite, wird dasselbe mit einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd bestrichen.

Kalium- und Natriumamalgame werden durch Eintragen von Kalium und Natrium in erwärmtes Quecksilber dargestellt, indem man für möglichsten Ausschluß der Luft Sorge trägt. Die Amalgamation erfolgt unter starker Erhitzung.

Amalgame mit Metallen, welche direct vom Quecksilber nicht aufgelöst werden, wie z. B. Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel soll man dadurch erzielen, daß man Natriumamalgam, welches 1% Natrium enthält, mit einer Auflösung einer Chlorverbindung der genannten Metalle übergießt. Auf eine solche Weise lassen sich auch Amalgame von Barium und Calcium erhalten. Eisenamalgam läßt sich jedoch auch durch 1 Thl. Eisenfeilspäne 2 Quecksilberchlorid und 2 Wasser unter Beifügung einiger Tropfen Quecksilber erhalten*).

Verbindungen des Quecksilbers mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor und Jod.

Das Quecksilber verbindet sich mit dem Sauerstoff zu einem Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd.

Quecksilberoxydul (Hg_2O; in 100 Thl. 96,16 Quecksilber und 3,84 Sauerstoff) stellt ein schwarzes Pulver dar, welches einem spec. Gew. von 11,69 entspricht, am Lichte und beim Erhitzen bis auf 100° sich in metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd zerlegt. Man erhält es durch Zersetzung eines Quecksilberoxydulsalzes oder des Chlorürs mit Kalilauge. Wendet man Ammoniak an, so entsteht ebenfalls ein schwarzer Niederschlag, der, im Fall man salpetersaures Quecksilberoxydul zur Darstellung benutzte, aus $3\, Hg_2O + NH_4O,\ NO_5$ zusammengesetzt und unter dem Namen Hahnemann's lösliches Quecksilber in den Apotheken bekannt ist. Aus dem Quecksilberchlorür läßt sich das Oxydul auf folgende Weise darstellen. Man verreibt dasselbe in einer Reibschale mit Wasser zu einer gleichartigen Milch, setzt zu derselben, auf einmal, Kalilauge bis zur alkalischen Reaction und süßt das entstandene Oxydul mit Wasser aus. ($Hg_2\,Cl + KO$ liefern $Hg_2O + KCl$).

Quecksilberoxyd (HgO; in 100 Theilen 92,6 Quecksilber und

---

*) Anmerkung. Hinsichtlich der Production des Quecksilbers mag bemerkt werden, daß Spanien im Jahre 1856, 423,697 Cent. förderte, im Jahre 1855 1,964470 Kilogrm.; Oesterreich in demselben Jahre 245,550 Kilogrm.; Rheinbaiern, 4910; Peru 294,600; Californien 980,000 Kilogramm. Auf der ganzen Erde wurden in demselben Jahre 3,489935 Kilogrm. ausgebracht. Vallalta im Venetianischen förderte im Jahre 1857 360 Centner.

7,4 Sauerstoff) erscheint, je nach der Art und Weise der Darstellung, als ein mehr oder minder rothes Pulver, welches gewöhnlich aus kleinen glänzenden Schuppen besteht. Es wird durch Dunkelrothglühhitze zersetzt, färbt sich vorher rothbraun, schwarz und zerlegt sich dann in Sauerstoff und Quecksilber, weshalb man es, wie uns bekannt ist, zur Darstellung von reinem Sauerstoffgas benutzt. Es löst sich in Wasser in sehr geringer Menge, wird durch Metalloide sehr leicht zersetzt; — mit Schwefel und Phosphor erhitzt, explodirt es durch eine kochende Zuckerlösung und durch viele organische Substanzen wird es zu Oxydul reducirt; sein spec. Gew. entspricht 11,074—11,2. Das Oxydul sowohl, wie das Oxyd bilden mit Säuren, Salze, welche meist farblos sind, sich in Wasser lösen, aber beim Auflösen in saure, lösliche und basische, unlösliche geschieden werden, von denen die letzteren eine gelbliche Farbe haben.

Das Quecksilberoxyd stellte man früher dar, indem man metallisches Quecksilber in einem leicht bedeckten Kolben längere Zeit bei einer dem Siedepunkt nahen Temperatur erhielt; jetzt erhält man es durch Erhitzen von salpetersaurem Quecksilberoxyd oder Oxydul, oder durch Erhitzen eines Gemenges von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit metallischem Quecksilber. Das Oxydul und Oxyd werden vorzugsweise in der Heilkunde, letzteres, wie bekannt, auch zur Darstellung des Sauerstoffs benutzt.

Erkennung und Bestimmung des Quecksilbers und seiner Verbindungen.

Werden Quecksilberverbindungen mit Soda innig gemengt und mit einer Sodaschicht überdeckt, in einer ausgezogenen Glasröhre vor dem Löthrohre erhitzt, so tritt stets eine Zersetzung in der Art ein, daß metallisches Quecksilber frei wird; es legt sich dann in den kälteren Theilen in Form einer grauen Masse an und reibt man diese mit einem Glasstäbchen, so vereinigen sich die feinen Quecksilbertheilchen zu größeren Kügelchen. In Quecksilberoxydullösungen bewirken Kali und Ammoniak schwarze, im Ueberschuß des Fällungsmittels unlösliche Niederschläge, ersteres von Quecksilberoxydul, letzteres von einem basischen Quecksilberoxydul-Ammoniaksalz; Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen schwarz, Salzsäure und unlösliche Chlormetalle blendend weiß (Quecksilberchlorür). Dieser Niederschlag wird durch Ammoniak zersetzt, indem sich schwarzes Oxydul abscheidet. Zinnchlorür fällt grau (metallisches Quecksilber). Bringt man auf blankes Kupfer einen Tropfen einer neutralen oder schwachsauren Lösung und reibt den Fleck mit Wolle oder Papier, so erscheint er silberweiß metallglänzend, verschwindet aber schon bei schwachem Erhitzen. Durch Jodkalium wird Quecksilberoxydul grünlich gelb gefällt.

In Quecksilberoxydlösungen bewirkt Kali, in unzureichender Menge zugesetzt, einen rothbraunen, im Ueberschuß zugefügt, einen gelben Niederschlag. Der erstere ist ein basisches Salz, der gelbe hingegen Quecksilberoxydhydrat. Beide Niederschläge sind im Ueberschuß des Fällungsmittels unlöslich. In sehr sauren Lösungen erhält man die Niederschläge entweder nicht oder doch sehr unvollständig. Bei Gegenwart von Ammoniaksalzen entstehen weder rothbraune noch gelbe, sondern weiße Niederschläge, wie diese auch durch Ammoniak hervorgebracht werden. Zinnchlorür fällt weiß, indem dasselbe eine Reduction bewirkt und Quecksilberchlorür niederschlägt.

Durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium wird, wenn diese in geringer Menge zugesetzt werden, zuerst ein weißer, bei etwas größerem Zusatz ein gelber bis braunrother, im Ueberschuß ein schwarzer Niederschlag erzeugt. Durch Salzsäure wird das Quecksilberoxyd nicht gefällt. Durch Jodkalium wird das Quecksilberoxyd prächtig scharlachroth gefällt.

Das Probiren der Quecksilbererze beruht darauf, das schon freie oder durch Zuschläge aus seinen Verbindungen frei zu machende Quecksilber in eisernen, thönernen oder gläsernen Retorten abzudestilliren, zu verdichten und aufzufangen. Reichere Zinnobererze werden am zweckmäßigsten mit der Hälfte bis zu gleichen Theilen schwarzem Fluß in einer thönernen oder gußeisernen Retorte erhitzt. Arsenhaltigen Zinnober erhitzt man in einer Retorte mit dem 4 oder 5 fachen seines Gewichts Glätte allmählig und nur mäßig, wobei sich Quecksilber verflüchtigt, das Arsen aber in der zurückbleibenden schlackigen Masse zurückgehalten wird. Um auf nassem Wege das Quecksilber zu bestimmen, bringt man dasselbe als salpetersaures Quecksilber in Lösung, weshalb Quecksilberchlorid und Quecksilberchlorür zuvor durch Kali zersetzt und der ausgewaschene Niederschlag in Salpetersäure wieder gelöst werden muß; jedoch dürfen keine anderen Metalle zugegen sein, die durch phosphorsaures Natron oder durch Chlormetalle gefällt werden. Bei Ausführung der Probe setzt man zur Quecksilberlösung gewöhnliches phosphorsaures Natron und löst den entstehenden weißen Niederschlag durch allmähligen Zusatz einer titrirten Kochsalzlösung wieder auf. Auf 1 M.-G. Quecksilberoxyd braucht man 1 M.-G. Kochsalz. Die Normal-Kochsalzlösung erhält man durch Auflösen von 10,852 Grammen Kochsalz in 1000 Cubikcentimetern Wasser, wo sich dann in jedem Cubikcentimeter 0,010852 Gramm Chlornatrium, entsprechend 0,020 Gramm Quecksilberoxyd, finden. Mit quecksilberhaltigen Metallgemischen, z. B. mit dem Amalgam für Reibkissen der Elektrisirmaschinen kann man in folgender Weise verfahren. Man übergießt die Legirung mit Salzsäure und um die Löslichkeit zu befördern, setzt man in kleinen Portionen Salpetersäure hinzu; nach erfolgter Lösung muß noch Salzsäure im Ueberschuß vorhanden sein, oder neue zugegeben werden,

damit alle Salpetersäure unter Chlorbildung zerstört wird. Die salpetersäure-freie Lösung wird nun mit einer Lösung von Zinnsalz (Zinnchlorür) versetzt und ganz kurze Zeit zum Kochen erhitzt; dadurch wird das Quecksilber metallisch und in Kügelchen ausgeschieden und das Quecksilber in einem Porzellanschälchen mit Fließpapier und nachher noch an der Luft ohne Erwärmung getrocknet und gewogen.

Nach Hempel bestimmt man das Quecksilber auf volumetrischem Wege in folgender Weise. Man vermischt die salpetersalzsaure Lösung des Quecksilbers mit überschüssigem Eisenvitriol und freiem Alkali, löst nach dem Umschütteln das Oxyd des Eisens durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und schüttelt das gebildete und ausgewaschene Quecksilberchlorür mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und übermangansaurem Kali. Hierauf wird das unzersetzt gebliebene übermangansaure Kali durch einen Ueberschuß von Kleesäure weggenommen und dieser Ueberschuß mit Chamäleonlösung austitrirt. Man addirt nun die verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleonlösung, reducirt sie auf Kleesäurelösung, zieht die angewandten Cubikcentimeter Kleesäurelösung davon ab und bringt für jedes M.-G. Kleesäure zwei M.-G. Quecksilber in Rechnung.

Ist Quecksilber einem fetten Körper beigemischt, so soll man nach Nicklès das Gemisch mit so vielem Schwefelkohlenstoff schütteln, als zur völligen Auflösung des Fettes erforderlich ist und alsdann eine concentrirte Auflösung von Chlorcalcium hinzufügen. Es bilden sich nun zwei Schichten, von denen die obere, das Fett in CS_2. gelöst wird, die untere das Quecksilber enthält, welches letztere man durch ein Metallgemisch in Amalgam verwandelt.

Unter den Verbindungen des Quecksilbers mit dem Schwefel sind Halb-Schwefelquecksilber und Einfach-Schwefelquecksilber zu erwähnen, von denen das erstere eine dem Oxydul, das andere dem Oxyd entsprechende Verbindung ist.

Halb-Schwefelquecksilber (Hg_2S; in 100 Thl. 92,6 Quecksilber, 7,4 Schwefel) stellt im getrockneten Zustande ein tiefschwarzes Pulver dar, welches schon bei gelindem Erwärmen in Einfach-Schwefelquecksilber und metallisches Quecksilber zerlegt wird. Man stellt es durch Fällen von salpetersaurem Quecksilberoxydul, so wie anderer Oxydulsalzlösungen durch Schwefelwasserstoff, oder auch mittelst Schwefelammonium dar.

Einfach-Schwefelquecksilber (HgS; in 100 Thl. 86,2 Quecksilber und 13,8 Schwefel) erscheint entweder amorph, schwarz, oder krystallisirt, roth, in welchem letzteren Zustande es den Zinnober darstellt. Das amorphe Schwefelquecksilber, welches als Mineralmohr bekannt ist und in der Heilkunde Anwendung findet, erhält man durch Zusammenreiben oder Zu-

sammenschütteln von gleichen Theilen befeuchtetem Schwefel und Quecksilber. Desgleichen erhält man die schwarze Verbindung durch Fällen einer Quecksilberoxydlösung mittelst Schwefelwasserstoffgas oder auch durch Erhitzen von 6 Thl. Quecksilber und 1 Thl. Schwefel.

Der Zinnober. Das krystallisirte rothe Schwefelquecksilber findet sich, wie schon früher angegeben worden, in der Natur und ist eins der wichtigsten Quecksilbererze. Der größte Theil des in dem Handel vorkommenden Zinnobers wird jedoch künstlich dargestellt. Man gewinnt ihn auf trocknem und nassem Wege. Auf trocknem Wege erhält man ihn, indem man 540 Thl. Quecksilber mit 75 Thl. Schwefel innig mengt und das entstandene schwarze Pulver in eisernen Gefäßen bei mäßigem Feuer bis zum Schmelzen, und darauf in einem nur lose verstopften Gefäße, im Sandbade erhitzt. Die sublimirte Masse erscheint cochenilleroth, glänzend, im Bruch faserig; sie giebt beim Zerreiben ein scharlachrothes Pulver, den präparirten Zinnober, dessen Farbe dadurch noch erhöht werden soll, daß man dem Gemenge vor dem Sublimiren 1% Schwefelantimon zusetzt und den Zinnober nach dem Zerreiben Monate lang an einem dunklen Ort mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, oder den etwa beigemengten Schwefel durch Digestion mit Kalilauge entfernt.

Zu Idria werden 42 Pfd. Quecksilber und 8 Pfd. fein gepulverter Schwefel in ein Faß, welches im Innern vorspringende Leisten hat, geschüttet und das Faß wird dann Stundenlang durch ein Mühlwerk in rotirende Bewegung gesetzt, im Winter 3 Stunden und im Sommer 2 Stunden.

Von dem so erhaltenen, schwarzbraunen Pulver, werden 100 Pfd. in gußeiserne Kolben gebracht um theils aufgenommenes mechanisch gebundenes Wasser zu entfernen, um theils den Ueberschuß von Schwefel abzudampfen und die chemische Verbindung des Schwefels mit dem Quecksilber zu erzielen, in jenen Kolben erhitzt, indem man diese letzteren je mit einem eisernen Helme versieht. Die Vereinigung der beiden Bestandtheile wird unter einer Art Explosion herbeigeführt. Die eisernen Gefäße überziehen sich leicht mit einer Kruste von Schwefeleisen, wodurch die fernere Einwirkung des Eisens auf das Schwefelquecksilber verhindert wird. Nachdem die chemische Vereinigung stattgefunden hat, werden die eisernen Helme entfernt, d. h., nachdem die Masse aufgelockert worden ist, mit irdenen Helmen vertauscht und es werden irdene Vorlagen angelegt, worauf das Feuer verstärkt wird. Nach beendigter Sublimation wird der Helm abgenommen, zerschlagen und der rothe Stückzinnober vom schwarzen durch ein Messer abgesondert.

Der Stückzinnober wird zerklopft, mit Wasser unter horizontalen Mühlsteinen zermahlen und dieses wird mehrere Male wiederholt. Der gemahlene Zinnober wird dann geschlämmt. Soll er als Malerfarbe (Vermillon)

benutzt werden, so kocht man den gemahlenen Zinnober eine Viertelstunde lang mit Potaschenlauge in eisernen Kesseln oder übergießt denselben in den Waschbottichen. Alsdann wird er mit heißem und kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet, zerrieben und gebeutelt und kann so in den Handel gebracht werden. Statt der Potaschenlauge hat man auch wohl gefaulten Urin zur Digestion angewendet.

Auf nassem Wege läßt sich der Zinnober darstellen, indem man 1 Thl. Schwefel, 7 Thl. Quecksilber und 2—3 Thl. concentrirte Schwefelleberlösung Tagelang mit einander schüttelt. Dieses bewerkstelligt man z. B. dadurch, daß man das Gefäß, in welchem sich das Gemisch befindet, mit Sägespänen umgeben, an den oberen Balken der Säge einer Sägemühle befestigt, wo durch das beständige Schütteln binnen 2—3 Tagen der schönste Zinnober gebildet ist. Außerdem läßt sich sehr schöner Zinnober erzielen, wenn man 114 Thl. Schwefel mit 300 Thl. Quecksilber mit einander verreibt und bis zur Beschleunigung des Prozesses etwas Kalilösung hinzusetzt. Die Mischung kann aber auch auf oben angegebene Weise bewerkstelligt werden. Die schwarze Verbindung wird mit einer Lösung von 75 Thl. Aetzkali in 400 Thl. Wasser gemischt und im Wasserbade bei 45° erhitzt. Nach einigen Stunden beginnt die Masse roth zu werden, nach 8—12 Stunden, oder bei größeren Mengen während längerer Zeit, ist der Prozeß beendigt. Die rothe Masse wird zur Abkühlung in kaltes Wasser gegossen, auf Filtern gesammelt ausgewaschen und getrocknet. Endlich erhält man auch sehr schönen Zinnober; indem man eine Auflösung von Quecksilbersublimat mit Ammoniak fällt und den dadurch erhaltenen weißen Niederschlag, (weißen Präcipitat) mit einer Auflösung von Schwefel in Schwefelammonium digerirt.

Prüfung.

Der auf nassem Wege bereitete Zinnober zeichnet sich durch eine Tiefe und ein Feuer aus, welches der auf trocknem Wege dargestellte beste Zinnober kaum besitzt, er gleicht dem chinesischen vortrefflichen Zinnober im höchsten Grade. Der Zinnober verhält sich gegen Salzsäure unverändert, wird beim Kochen in Aetznatronlauge gelblich, verflüchtigt sich vor dem Löthrohre, erhitzt und giebt einen Geruch nach schwefliger Säure zu erkennen. Betupft man ihn mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak, so wird er dunkelbraun bis schwarz. Er kommt im Handel entweder in ganzen Stücken, von krystallinischem Gefüge, welche selten verunreinigt sind, oder als pulverige Masse vor, die oft absichtliche Beimengungen enthält, oder auch Verunreinigungen, welche von der Darstellung, namentlich

auf nassem Wege, herrühren. Viele in betrügerischer Absicht zugefügte Beimengungen, wie Eisenoxyd, Ziegelmehl, Mennige, Chromroth, bleiben zurück, wenn eine Probe des Zinnobers in einem Glaskölbchen erhitzt wird, wodurch er sich verflüchtigt. Wird er mit Salpetersäure übergossen und färbt sich dann braun, so ist auf Gegenwart von Mennige zu schließen. Drachenblut wird erkannt, wenn man ihn mit Weingeist übergießt und erwärmt, wobei sich dieser roth färbt. Auch giebt sich in diesem Falle ein brenzlicher Geruch zu erkennen.

Reiner Zinnober wird von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen, enthält er aber metallisches Quecksilber, so wird in der von dem Zinnoberpulver abgegossenen sauren Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff ein braunschwarzer Niederschlag hervorgebracht. Enthält er salpetersaures Quecksilberoxyd, so wird er mit einer Lösung von Schwefelleber, kalt übergossen, dunkler. Enthält er freien Schwefel, so färbt er im angefeuchteten Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur Kupfer und Messing dunkler. Er ist dann zum Rothdruck mit Kupferplatten oder zum Malen mittelst Messingschablonen (Spielkarten) nicht geeignet. Der freie Schwefel läßt sich durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Kali entfernen und das Gelbwerden einer solchen Lösung beim Erhitzen mit Zinnober deutet auf freien Schwefel. Wird der Zinnober mit Aetznatronlösung gekocht und die Lösung mit Salpetersäure etwas sauergemacht, sodann Schwefelwasserstoff hinzugesetzt und es erfolgt dadurch ein gelber, in Schwefelammonium wieder löslicher Niederschlag, so enthält der Zinnober Schwefelarsen.

Die Anwendung des Zinnobers als Malerfarbe, zur Bereitung von Siegellack, zu rother Druckfarbe ist bekannt.

Quecksilberchlorür oder Einfach-Chlorquecksilber (Calomel) Hg_2Cl; in 100 Thl. 85 Quecksilber, 15 Chlor) findet sich, wenn auch selten, in der Natur krystallisirt als Quecksilberhornerz. Auf trocknem Wege dargestellt, erscheint es als eine schmutzig-weiße, glänzende, im Bruche krystallinische, faserige Masse, von 7,70 spec. Gew., die beim Reiben ein gelblich-weißes Pulver liefert; auf nassem Wege gewonnen, ist es ein weißes Pulver. Die Verbindung ist geschmacklos, verändert sich am Lichte unter Schwärzung, löst sich weder in Wasser, Alkohol, noch in Aether, wird bei höherer Temperatur durch Schwefel und Phosphor zersetzt, durch Chlor unter Verwandlung in Quecksilberchlorid aufgelöst. Mit Alkalien behandelt, nimmt es eine schwarze Färbung an, die von gebildetem Quecksilberoxydul herrührt. Auf trocknem Wege erhält man es, indem man 4 Thl. Quecksilberchlorid unter Besprengung mit Weingeist in einer Reibschale verreibt, das Gemenge in einen Glaskolben bringt, und bei mäßiger Hitze sublimiren läßt, wobei das Quecksilberchlorid das metallische Quecksilber aufnimmt und sich in Chlorür

verwandelt. Das krystallinische Sublimat wird fein gerieben und mit heißem Wasser ausgewaschen, um jede Spur von etwa vorhandenem Quecksilberchlorid zu entfernen. Zur Erzielung eines sehr guten Quecksilberchlorürs, kann man die Dämpfe vom Gemenge des Quecksilbersublimats und Quecksilbers in einen großen Kolben leiten, in welchen gleichzeitig Wasserdämpfe einströmen, welche eine feine Zertheilung der Verbindung bewirken, die sich mit dem verdichteten Wasser durch eine in dem Kolben befindliche Oeffnung in einem unten stehenden Gefäße absetzt.

Ferner läßt sich das Chlorquecksilber auf trocknem Wege dadurch darstellen, daß man schwefelsaures Quecksilberoxyd mit Kochsalz und Quecksilber mengt, und das Gemenge sublimiren läßt, denn $HgO, SO_3 + Hg$ liefern Hg_2O, SO_3; ferner $Hg_2O, SO_3 + Na\,Cl$ liefern $NaO, SO_3 + Hg_2\,Cl$. Auf nassem Wege läßt sich die Verbindung durch Fällen einer Lösung eines Quecksilberoxydulsalzes mit Salzsäure, Kochsalz oder einem andern löslichen Chlormetalle erhalten, z. B. $Hg_2O, NO_5 + Na\,Cl$ liefern $Hg_2\,Cl + NaO, NO_5$, d. h. salpetersaures Quecksilberoxydul wird durch Kochsalz in der Weise zerlegt, daß das Natrium desselben den Sauerstoff des Quecksilberoxyduls aufnimmt und sich als Natron mit der Salpetersäure jenes Salzes zu salpetersaurem Natron verbindet, während das Chlor des Kochsalzes mit dem Quecksilber sich zu Quecksilberchlorür vereinigt. Die erhaltene Verbindung wird in der Heilkunde angewendet, und muß für diesen Zweck mit Wasser fein zerrieben werden, welches am besten mit einer Reibschale von unglasirtem Porzellan geschieht; auch nimmt man wohl Weingeist, aber dieser verdient vor Wasser keinen Vorzug.

Um das lästige Präpariren zu umgehen, erhitzt man z. B. in England das Chlorquecksilber in eisernen röhrenförmigen Retorten, und läßt die Dämpfe in einen kleinen, aus Backsteinen gemauerten Raum treten. Es wird dabei, weil das Eisen der Retorte etwas Chlorquecksilber zersetzt, etwas Quecksilberchlorid im Ueberschuß angewandt. Auch hat man einen Apparat construirt, bei welchem die Chlorquecksilberdämpfe in einen hölzernen Kasten geleitet werden.

Das Präparat muß sich beim Erhitzen im Platinlöffel vollständig verflüchtigen; mit Wasser in der Kälte oder sehr gelinder Wärme geschüttelt, darf die abfiltrirte vollkommen klare Flüssigkeit nicht getrübt werden, wenn man auf die Oberfläche derselben mit einem Glasstabe einen Tropfen einer Zinnchlorürlösung bringt, und ebensowenig dürfen Schwefelwasserstoff und Alkalien darin eine Färbung oder einen Niederschlag erzeugen, widrigenfalls ist Quecksilberchlorid darin enthalten.

Quecksilberchlorid (ätzendes Quecksilbersublimat) ($Hg\,Cl$; in 100 Thl. 73,8 Quecksilber, 26,2 Chlor) krystallisirt, auf nassem Wege dar=

gestellt, in sehr schönen farblosen vierseitigen Säulen; durch Sublimation erhalten, erscheint es als eine strahlig-krystallinische, weiße, durchscheinende Masse von muscheligem Bruch von 5,4 spec. Gew. Es ist geruchlos, schmeckt sehr scharf ätzend, metallisch und ist gleich der arsenigen Säure ein heftiges Gift. Bei 0° bedarf es 16 Thl. Wasser bei 20° 12 Thl., bei 80° 4 Thl., bei 100° 2 Thl. Wasser, um gelöst zu werden; von kaltem Alkohol hat es nur $2^1/_3$, von siedendem $1^1/_6$, von Aether 3 Thl. zur Lösung nöthig. Heißes Salz und Salpetersäure lösen das Sublimat leicht auf, aber nach dem Erkalten setzt sich das meiste wieder ab; mit verschiedenen Metallen, als Zinn, Wismuth, Zink, Spießglanz ꝛc. auch mit Schwefel, Phosphor erhitzt, entbinden sich Quecksilberdämpfe und jene Elemente vereinigen sich mit Chlor.

Das Sublimat läßt sich auf nassem Wege darstellen, wenn man Quecksilberoxyd in heißer Salzsäure auflöß't, die Lösung abdampft und der Krystallisation überläßt. Ferner läßt es sich darstellen, indem man metallisches Quecksilber in einem Strom Chlorgas erhitzt. In chemischen Fabriken wird es aber gewöhnlich aus schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Kochsalz zu gleichen Theilen durch Sublimation in weithalsigen gläsernen oder irdenen Retorten bereitet; $HgO, SO_3 + Na\,Cl$ liefern $NaO, SO_3 + Hg\,Cl$, d. h. das Chlor des Kochsalzes verbindet sich mit Quecksilber zu Quecksilberchlorid, welches sich an dem oberen Theile des Gefäßes krystallinisch absetzt, während das Natrium des ersteren mit dem Sauerstoff des Quecksilberoxyds Natron bildet, welches mit Schwefelsäure verbunden als wasserfreies schwefelsaures Natron am Boden des Gefäßes zurückbleibt.

Das Product muß schön weiß sein, sich in 2 Thl. siedendem und in der 16fachen Menge kalten Wassers lösen, in Alkohol und Aether ebenfalls löslich sein. In der Hitze muß es sich vollständig verflüchtigen lassen. Durch einen Tropfen Zinnchlorür soll die Lösung desselben selbst bei außerordentlich großer Verdünnung auch noch einen grauschwarzen pulverigen Niederschlag geben.

Anwendung.

Das Sublimat dient zur Darstellung mancher chemischer und pharmaceutischer Präparate, in der Zeugdruckerei als Aetzreservage mit Pappe aufgedrückt, um an den bedruckten Stellen das Eindringen des Indigo zu verhüten. Ferner wird es gegen Holzschwamm, trockne Fäule, ebenso gegen lästige Insecten angewendet; jedoch ist es wegen seiner heftigen Wirkung auf den menschlichen Organismus nur mit großer Vorsicht zu gebrauchen.

Das sogenannte weiße Präcipitat, welches in der Heilkunde Anwen=

dung findet, wird erhalten, wenn man eine Quecksilberchloridlösung mit Ammoniak fällt.

Gelbes Jodquecksilber oder Quecksilberjodür ($Hg_2 J$; in 100 Thl. 61,3 Quecksilber, 38,7 Jod) stellt ein dunkelgrünes Pulver dar, welches in Wasser und Alkohol unlöslich ist und sich am Lichte verändert. Man erhält dasselbe, wenn man überschüssiges salpetersaures Quecksilberoxydul mit Jodkalium fällt oder Quecksilberjodid mit Quecksilber zusammenreibt, oder Quecksilber mit Jod, unter Zusatz von Alkohol, zusammenreibt.

Rothes Jodquecksilber oder Quecksilberjodid ($Hg J$; in 100 Thl. 44,1 Quecksilber und 55,9 Jod) erscheint, durch Sublimation gewonnen, als zinnoberrothes Pulver; aus Lösungen krystallisirt es in rothen Krystallen (Quadratoktaëdern). Es löst sich wenig in Wasser, ziemlich leicht in siedendem Alkohol und Salzsäure, ebenso in Lösungen von Chlor- und Jodalkalimetallen. Sein spec. Gew. entspricht 6,32. Beim Erhitzen wird es gelb und die an den kälteren Theilen sich verdichtenden Dämpfe liefern schöne gelbe Krystalle (Rhomboëder). Man stellt es dar, indem man eine Lösung von Sublimat mit Jodkalium fällt.

Das Jodquecksilber darf an kochendes Wasser nichts abgeben, muß sich in heißem Weingeist lösen, in der Hitze vollkommen verflüchtigen, von Aetzkali und Aetznatron vollständig aufgelöst werden.

Unter den Salzen des Quecksilberoxyduls und Oxyds sind hier das salpetersaure Quecksilberoxydul, das salpetersaure und schwefelsaure Quecksilberoxyd zu erwähnen.

Das salpetersaure Quecksilberoxydul ($Hg_2O, NO_5 + 2 HO$; in 100 Thl. 74,49 Quecksilberoxydul, 19,11 Salpetersäure und 6,40 Wasser) krystallisirt in farblosen durchsichtigen schiefen rhombischen Prismen, welche sich in Wasser vollständig auflösen und die Haut purpurn färben, nicht ätzend schmecken und auf glühende Kohlen geworfen nicht verpuffen. Man stellt das Salz durch Auflösen von Quecksilber in Salpetersäure dar, so daß das Quecksilber im Ueberschuß vorhanden ist; es krystallisirt dann aus der concentrirten Lösung. Durch Wasser wird aus der Lösung ein basisches unlösliches schmutzig-graues Salz niedergeschlagen; mit Ammoniak versetzt, liefert es schwarzes basisch-salpetersaures Quecksilberoxydul-Ammoniak.

Das salpetersaure Quecksilberoxydul muß durch Kochsalzlösung vollständig gefällt werden, so daß Aetznatron in der abfiltrirten Lösung keine Fällung hervorbringt, Aetzammoniak einen schwarzen Niederschlag darin erzeugt. Es dient als Erkennungsmittel in der analytischen Chemie und als Beize für die Hutmacher. Zu diesem Zweck löst man in 1 Pfd. Salpetersäure von 1,21 spec. Gew. 4 Loth Quecksilber ohne Wärme auf; ver-

dünnt die klare Lösung mit dem 6fachen Gewichte Regen- oder Flußwasser und fügt dann ein wenig Seife hinzu. — Sie dient zum Bearbeiten der Haare.

Salpetersaures Quecksilberoxyd. Durch Auflösen von Quecksilber, überschüssiger Salpetersäure und Verdampfen bei gelinder Wärme, erhält man eine syrupartige Flüssigkeit, welche unter Schwefelsäure vollends verdunstet, nach einiger Zeit voluminöse farblose Krystalle, von ätzendem scharfen Geschmack absetzt, welche an der Luft zerfließen. Die syrupartige Flüssigkeit ist zusammengesetzt: $HgO, NO_5 + 2 HO$; in 100 Thl. aus 60,26 Quecksilberoxyd, 24,78 Salpetersäure und 9,96 Wasser. Die Krystalle, welche sich ausgeschieden haben, entsprechen der Formel: $2 (HgO, NO_5) + HO$. Uebrigens giebt es verschiedene Verbindungen, die nach anderen Formeln zusammengesetzt sind, aber hier übergangen werden müssen, nur mag soviel bemerkt werden, daß die neutralen Salze durch reines Wasser in basische und gelöste saure zerlegt werden.

Um sich zu überzeugen, daß das salpetersaure Quecksilberoxyd kein Oxydul enthält, versetzt man die Lösung mit Kochsalzlösung, welche keinen Niederschlag hervorbringen darf; Aetzammoniak muß weiß, aber nicht schwarz fällen.

Bei der Feuervergoldung mittelst Goldamalgam, benutzt man das salpetersaure Quecksilberoxyd in Auflösung als sogenanntes Quickwasser d. h. eine warmbereitete Auflösung von Quecksilber in Salpetersäure. Desgleichen dient eine ähnliche Lösung zur Darstellung von Knallquecksilber (siehe organ. Chemie).

Schwefelsaures Quecksilberoxyd (Hg, SO_3; (in 100 Thl. 73,16 Quecksilberoxyd und 26,84 Schwefelsäure) wird erhalten, wenn 5 Thl. metallisches Quecksilber mit 6 Thl. concentrirter Schwefelsäure bei der Siedhitze behandelt werden, bis eine Probe der Salzmasse in verdünnter Salzsäure nicht mehr einen Niederschlag von Quecksilberchlorür hervorbringt. Die Einwirkung erfolgt sehr energisch und es wird dabei schweflige Säure in Menge entbunden, weshalb man in der mit der Retorte verbundenen Vorlage Kalkwasser vorschlägt. — Gewöhnlich benutzt man gußeiserne Gefäße.

Beim Erkalten der Flüssigkeit setzt sich eine Salzmasse ab, welche in säulenförmigen Krystallen von herbem Geschmack anschießt, die durch Wasser in 2 Salze, in ein saures, aufgelöst bleibendes und in ein basisches, citrongelbes, unlösliches Pulver von 6,44 spec. Gew., welches $3 HgO, SO_3$ entspricht, zerlegt wird.

Das neutrale Salz wird zur Darstellung des Sublimats benutzt.

Silber.

Das Silber findet sich in der Natur, theils gediegen, theils mit anderen Metallen legirt, theils mit Schwefel, Selen, Chlor oder Sauerstoff verbunden, vor. Die wichtigsten Erze sind: Silberglanz, Rothgültigerz, Weißgültigerz u. s. w.

Gediegen=Silber findet sich in Würfeln und Oktaëdern oder in Vereinigung beider Gestalten, häufiger unvollständig krystallisirt, zähnig, traubig, gestrickt, draht= und haarförmig ꝛc., silberweiß, bisweilen bunt oder schwärzlich angelaufen, von hakigem Bruch, von 10,3 — 10,8 spec. Gew. mit Spuren von Gold, Platin, Arsen, Antimon und Kupfer; hauptsächlich in Gängen des Ur= und Ueberganggebirges, so z. B. am Schwarzwald, in Sachsen, bei Andreasberg, Böhmen, Schemnitz, Frankreich, Norwegen. Besonders reiche Silbergruben befinden sich in Mexiko, Peru und am Schlangenberg in Sibirien; zu Kongsberg in Norwegen wurde im Jahre 1834 eine Silbermasse von 720 Pfd. gefunden; im 18. Jahrhundert traf man in Amerika öfters Massen von 200—800 Pfd. an.

Silberglanz (Schwefelsilber) (AgS mit 87% Silber) krystallisirt mit der Grundform des Würfels, auch zähnig haarförmig, derb und angeflogen; bleigrau ins Schwärzliche von 6,8—7,2 spec. Gew. findet sich vorzugsweise in Sachsen und Böhmen, auch bei Andreasberg, Frankreich, Spanien, England ꝛc.

Rothgültigerz, (Silber= oder Rubinblende). Findet sich meistens in sechsseitigen Säulen in Verbindung mit Rhomboëderflächen, auch derb angeflogen und eingesprengt, cochenillerοth bis schwärzlich, bleigrau von 5,5—5,8 spec. Gew. Man unterscheidet hauptsächlich 2 Arten.

1. Dunkles Rothgültigerz. Dunkel cochenillerοth mit 59% Silber, etwa 23 Antimon und 17 Schwefel; demnach eine Verbindung von 3 M.=G. Einfach=Schwefelsilber und 1 M.=G. Anderthalb=Schwefelspießglanz ($3\,AgS$, $Sb_2\,S_3$). Es findet sich zu Andreasberg, Freiberg, Böhmen, Ungarn.

2. Lichtes Rothgültigerz, licht carmoisinroth. Procentische Zusammensetzung: 64,67 Silber, 15,09 Arsen, 0,69 Antimon, 19,81 Schwefel, also 3 M.=G. Einfach=Schwefelsilber und 1 M.=G. Anderthalb=Schwefelarsen ($3\,AgS$, $As_2\,S_3$). Die Fundorte stimmen mit dem obigen überein; außerdem findet es sich aber auch im Elsaß der Dauphiné ꝛc.

Sprödglaserz krystallisirt mit der Grundform der geraden rhombischen Säule, aber auch derb, angeflogen und eingesprengt, eisenschwarz, bisweilen bunt angelaufen, von 6,2—6,3 spec. Gew. Procentische Zusammen=

setzung eines krystallisirten von Schemnitz: 68,54 Silber, 40,68 Antimon, 16,42 Schwefel, 0,64 Bergart. Formel: 6 AgS, Sb S_3. Es finden sich in Gängen des Urgebirges in Sachsen, Böhmen bei Andreasberg, Schemnitz, Peru, Mexico 2c.

Antimonsilber krystallisirt mit der Grundform der geraden rhombischen Säule, findet sich aber häufig nierenförmig, knollig, derb und eingesprengt, silberweiß, häufig gelb und schwärzlich angelaufen, von 9,4—9,82 spec. Gew.; findet sich mit 76 Silber und 24 Antimon, auch mit 84 Silber und 16 Antimon zu Andreasberg am Harz, Elsaß, Frankreich 2c.

Silberkupferglanz. Bleigrau bis eisenschwarz, derb und eingesprengt, mit etwa 5 % Silber aus gleichen M.-G. Schwefelkupfer und Schwefelsilber zusammengesetzt, in Schlesien, Sibirien 2c.

Weißgültigerz. Derb feinkörnig, bleigrau, ins Silberweiße, gehört in die Reihe der Fahlerze und wechselt sehr in seinem Silbergehalte. Im Allgemeinen läßt sich die folgende Formel dafür aufstellen (FeS, ZnS, CuS) $_4$, Sb S_3 + (PbS, AgS) $_4$, Sb S_3). Es findet sich bei Freiberg und in Böhmen.

Polybasit, tafelförmige, sechsseitige Säulen, eisenschwarz, von 6,214 spec. Gew. besteht aus 69,90 Silber, 4,11 Kupfer, 0,29 Eisen, 16,35 Schwefel, 8,39 Antimon, 1,17 Arsen (Freiberg). Formel: $(AgS, CuS)_9$; Sb S_3. Es findet sich zu Freiberg, Schemnitz und Mexico.

Miargyrit. Schief rhombisch, eisenschwarz ins Dunkel-kirschrothe, von 5,2—5,4 spec. Gew. Zusam.: 36,40 Silber, 39,14 Spießglanz, 21,95 Schwefel, 1,06 Kupfer, 0,62 Eisen. Formel: AgS + Sb S_3. Findet sich bei Bräunsdorf in Sachsen.

Hornsilber oder Silberhornerz. Krystallisirt mit der Grundform des Würfels, ferner derb, eingesprengt und angeflogen, von 5,5—5,6 spec. Gew.; perlgrau ins Bläuliche. Es besteht aus 25 Chlor und 75 Silber (Ag Cl). Findet sich in Sachsen, Mexico, Sibirien. Außerdem findet sich das Silber in den Fahlerzen, deren Zusammensetzung sehr schwankend ist (siehe unter den Kupfererzen). In dem Antimonfahlerz hat man den Silbergehalt von 13,25 bis 31,29 Silber wechselnd; in dem Arsenikfahlerz nur einige Procente gefunden.

Sodann kommt, wie wir gehört haben, Silber im Bleiglanz vor; ferner in den Zinkerzen, als Tellursilber, Selensilber u. s. w.

Das reine Silber zeichnet sich bekanntlich durch seine weiße Farbe, große Politurfähigkeit und Dehnbarkeit aus. Sein spec. Gew. entspricht 10,5 und sein Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 1000°. Beim Schmelzen nimmt es Sauerstoff auf und giebt es beim Erkalten wieder von sich, wodurch ein Umherspritzen (das Spratzen) des Silbers veranlaßt wird. In schwefelwasser-

stoffhaltiger Luft läuft es an, im polirten glänzenden Zustande reflectirt es Licht und Wärme mehr als irgend ein anderes Metall, so daß sein Ausstrahlungsvermögen sehr gering ist. In einem silbernen Gefäße bleibt daher eine Flüssigkeit länger warm, als in einem Gefäße aus einem anderen Metalle.

Chemisch reines Silber erhält man, wenn kupferhaltiges Silber in Salpetersäure gelöst, das Silber aus der Lösung durch Kochsalz als Chlorsilber gefällt und das entstandene Chlorsilber reducirt wird. Für diesen Zweck trägt man letzteres in schmelzendes kohlensaures Kali ein oder glüht es mit Colophonium und Potasche. Auf nassem Wege reducirt man es in der Weise, daß man das Chlorsilber mit sehr verdünnter Salzsäure übergießt und möglichst reines Eisen oder Zinkblech in dasselbe hineinlegt; es bildet sich dann, je nach dem angewendeten Material Eisen- oder Zinkchlorür und das Silber wird in fein zertheiltem Zustande ausgeschieden. Auch schmelzt man 5 Thl. Chlorsilber und 1 Thl. frisch gebrannten Kalk zusammen. Der entstandene Metallkönig wird dann durch Abschlämmen und Abwaschen rein erhalten. Auch kann man 1 Thl. Chlorsilber mit $^1/_3$ trockner Soda gemengt glühen, oder 3 Thl. Chlorsilber und 1 Thl. Colophonium so lange erhitzen, als noch brennbare Gase entweichen, dann etwas Borax hinzusetzen und stärkere Hitze geben, um das Silber zusammen zu schmelzen. Endlich ist auch empfohlen worden, feuchtes Chlorsilber mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und Krümelzucker, (z. B. Honig) zu kochen, wodurch vollständige Reduction herbeigeführt wird. — Die Gewinnung des Silbers aus seinen Erzen wird auf verschiedene Weise bewerkstelligt.

Die Gewinnung des Silbers aus silberhaltigem Bleiglanz ist beim Blei, bis zum Raffiniren, (Feinbrennen), wovon später die Rede sein wird, ausführlich besprochen worden. Das Silber wird aus dem Werkblei durch Abtreiben erhalten. Bei dieser Operation können auch sehr reiche Silbererze zugesetzt werden. Ferner läßt sich das Silber mittelst Blei ausziehen, sodann durch Quecksilber, mittelst Kochsalz, und endlich durch Verwandeln des Silbers in eine in Wasser unlösliche Verbindung.

Die Gewinnung des Silbers durch Ausziehen mittelst Blei findet bei solchen Erzen Anwendung, die gediegenes Silber und zwar wenigstens 3 Loth im Ctr. enthalten. Die Erze werden für diesen Zweck durch Pochen und Schlämmen von der Gangart befreit und mit einer gleichen Menge Blei zusammengeschmolzen, wobei das Silber vom Blei aufgenommen wird und mit demselben das Werkblei bildet, aus welchem man, wie beim Blei gelehrt worden ist, das Silber durch Abtreiben abscheidet.

Um das Silber durch Quecksilber oder durch den sogenannten Amalgamationsprozeß auszuziehen, wird in Europa das Erz zuerst geröstet, dann amalgamirt, hierauf das Silberamalgam von überschüssigem Queck-

silber getrennt, und endlich das Quecksilber aus dem Amalgam verflüchtigt. Die für die Amalgamation passenden Erzschliche werden so gattirt, daß die armen mit den reichen beschickt, ein Gemenge liefern, welches im Centner durchschnittlich 7—8 Loth enthält. Beträgt der Silbergehalt mehr als 8 Loth, so ist die Entsilberung unvollständig. Erze, welche über 7% Blei, so wie auch mehr als 1% Kupfer enthalten, sind von diesem Anquickverfahren ausgeschlossen, da das Blei das Amalgam in einem hohen Grade verunreinigt, das Kupfer aber verloren geht.

Die Erze, welche diesem Prozesse unterworfen werden, bestehen im Allgemeinen aus Schwefelsilber, Schwefelspießglanz, Schwefelarsen, Schwefelkupfer, Schwefelblei, Schwefeleisen, Schwefelzinn, Schwefelwismuth und der begleitenden Bergart.

Man beschickt schwefelarme mit schwefelreichen Erzen nach erfahrungsmäßigem Verhältniß und röstet dieselben in Flammenöfen, unter Zusatz von 11% Kochsalz. Zu Anfange wird dieses Gemenge, welches immer etwas feucht ist, nachdem es auf dem Heerde ausgebreitet wurde, vollständig ausgetrocknet und bei schwacher Rothglühhitze etwa 4 Stunden hindurch die Oxydation der schwefelhaltigen Beschickung eingeleitet. Die Wirkung derselben äußert sich durch Entwicklung von schwefliger Säure und arseniger Säure, während schwefelsaures Eisen-Oxydul, Oxyd und Kupfervitriol entstehen. Ist diese Veränderung eingetreten, welche durch Wenden und Zerklopfen zusammengebackener Massen unterstützt wird, so steigert man die Temperatur und leitet das sogenannte Gutrösten ein. Hierbei zerlegen sich Kochsalz und schwefelsaures Eisenoxyd, sowie Kupfervitriol in schwefelsaures Natron und die Chlorverbindungen der genannten Metalle, von denen das Kupferchlorid zum Theil in Chlor und Kupferchlorür übergeht.

Noch unzerlegtes schwefelsaures Eisenoxyd giebt einen Theil der Schwefelsäure in wasserfreiem Zustande ab, welche das Chlornatrium unter Entwicklung von schwefliger Säure und Chlor in Glaubersalz verwandelt. Kupfer- und Eisenvitriol mit Schwefelsilber erhitzt, liefern schweflige Säure, Silber, Eisen- und Kupferoxyd. Das bei diesen Vorgängen freigewordene Chlor verwandelt sämmtliches Silber in Chlorsilber und, um dieses gegen die zersetzende Wirkung der Beschickung und vor dem Schmelzen zu schützen, darf das Gutrösten nur etwa $^3/_4$ Stunden lang währen, worauf man die Masse aus dem Ofen entfernt und diesen von Neuem beschickt. Der Gewichtsverlust beträgt etwa 10%; das Silber, welches mit Kohle, Erztheilchen u. s. w. fortgerissen wurde, findet sich in mit den Röstöfen verbundenen Fluggestübbekammern. Das Erz hat, um $^1/_4$ seines frühern Volumens zugenommen, erscheint locker und braun gefärbt, wird durch Siebe getrieben, das gröbere nochmals mit 2% Kochsalz durchgeröstet; das feine dagegen gemahlen

und zum Anquicken oder Amalgamiren gebracht. Die Operation des Amalgamirens wird in horizontalliegenden sich um ihre eigene Achse drehenden Fässern vorgenommen, deren 20, je 5 in einer Reihe, nebeneinander angeordnet sind. Zwischen je 2 Reihen liegt eine Welle, auf welcher Zahnräder r (Fig. 39) in bestimmten Entfernungen, je nach Maßgabe der Länge der zu bewegenden Fässer, aufgekämmt sind, welche die Fässer in Bewegung setzen,

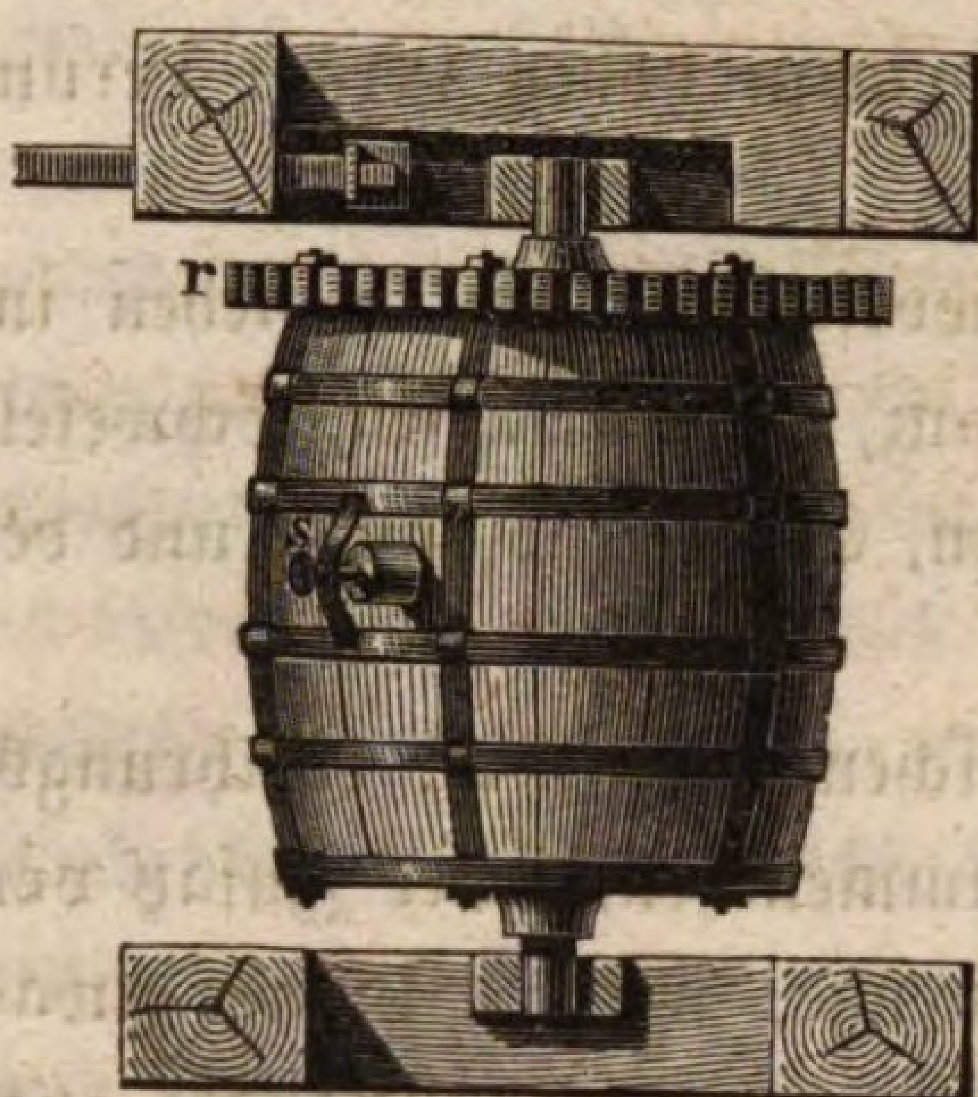


Fig. 39.

und zwar von beiden Seiten eins. Beiden Wellen wird durch ein großes Stirnrad, welches an der Wasserradwelle befestigt ist, die Bewegung mitgetheilt. Die Fäßer haben eine der in Figur 39 gegebenen Abbildung ähnliche Gestalt; sie sind 2 Fuß 6 Zoll im Lichten lang, 2 Fuß 8 Zoll im Lichten weit; $3^1/_2$ Zoll in den Dauben stark, mit eisernen Reifen und eisernen Böden versehen und haben einen doppelten Spund s, welcher mit einem eisernen Bügel verschraubt wird. Durch diese Spundöffnung wird das Erzmehl mit Wasser und Eisenplatten eingetragen, und nachdem der Spund wieder verschlossen ist, läßt man die Fässer gegen 2 Stunden lang umgehen, bis sich das Wasser mit dem Erze zu einer gleichförmigen breiartigen Masse gemengt hat. Auf 10 Centner gebeuteltes Erzmehl pflegt man 3 Ctr. Wasser und $^3/_4$—$^7/_8$ Ctr. Eisenplatten zu nehmen, welche aus Stabeisen $1^1/_2$ Zoll lang und breit und $^3/_8$ Zoll stark geschrotet sind. — Ein jedes Faß muß von diesem Gemenge bis etwa zu $^2/_3$ angefüllt sein. Hat man nun die gleichförmige breiartige Masse erzielt, so leitet man durch Röhren 5 Ctr. Quecksilber zu der Masse, worauf die Spunde wieder verschlossen und die Fässer etwa 18 Stunden lang bei einer 20—22fachen Umdrehung; in der Minute, in steter Bewegung erhalten werden. Der Zusatz des Eisens hat den Zweck, die im gerösteten Erzmehle vorhandenen Chlormetalle zu zersetzen, wodurch Eisenchlorür entsteht, während Kupferchlorid, theils zu Chlorür, theils zu metallischem Kupfer reducirt und Silber metallisch gefällt wird. Das zugesetzte Quecksilber löst nun das Silber, Kupfer, Blei, Antimon ꝛc. auf und bildet ein Amalgam. Vor Allem ist aber nöthig, daß Eisen in gehöriger Menge vorhanden ist und vor dem Zusatz von Quecksilber lange genug eingewirkt hat, sonst bildet sich auch Quecksilberchlorür oder Calomel, welches verloren geht. Nach Vollendung des Anquickens sammelt sich das Amalgam an dem unteren Theile der Fässer an. Um aber die Verunreinigung der zerstreuten Theilchen des Amalgams zu einer größern Masse zu vereinigen und dieselbe von dem übrigen Inhalte besser zu trennen, füllt man die Fässer mit Wasser und läßt sie hierauf noch-

mals, aber sehr langsam sich um ihre Achse drehen. Alsdann wird das Amalgam durch eine im großen Spunde der Fässer befindliche Oeffnung abgelassen. Das Amalgam bringt man nun auf Säcke von Zwillich, in denen dasselbe sich sammelt, während das flüssige Quecksilber in untergestellte steinerne Tröge abfließt. Um jedoch das überschüssige Quecksilber vom Silberamalgam zu trennen, muß man die dritte Hauptoperation vornehmen, welche gleichsam in einer Filtration besteht, für welchen Zweck man die Zwillichsäcke zuzieht und einer Pressung zwischen Brettern unterwirft, wodurch das Amalgam noch steifer und das Quecksilber durchgepreßt wird. Von 20 Fässern erhält man etwa 3—$3^1/_2$% Amalgam, welches gewöhnlich aus 1 Thl. 12löthigem Silber und 6 Thl. Quecksilber besteht. Die in demselben enthaltenen fremden Metalle sind Kupfer, Blei, Gold, Antimon, Kobalt u. s. w. — Das abgelaufene Quecksilber enthält noch 2—3 Loth Silber im Centner und kann der Quecksilbermenge zugesetzt werden.

Das feste Amalgam, welches in den Säcken zurückgeblieben ist und z. B. aus 11,0 Silber, 84,2 Quecksilber 3,5 Kupfer, 0,1 Blei, 0,2 Zink besteht, wird zum Ausglühen einer Art Destillation unterworfen. Zu dem Ende werden 4—5 eiserne Teller (Fig. 40) übereinander gestellt und der unterste derselben wird wieder auf einer eisernen Stange befestigt, die in der Mitte eines befestigten Kastens steht. Die Teller, welche mit Thonschlempe bestrichen sind, werden mit 3—4 Ctr. Amalgam beschickt, worauf man sie sämmtlich mit einer eisernen Glocke a bedeckt, damit der innere Raum luftdicht abgesperrt ist. Durch ein außerhalb der Glocke befindliches Kohlenfeuer wird das Quecksilber aus dem Amalgam dampfförmig herausgetrieben, welches, da es keinen Ausweg findet, sich in dem Wasser des

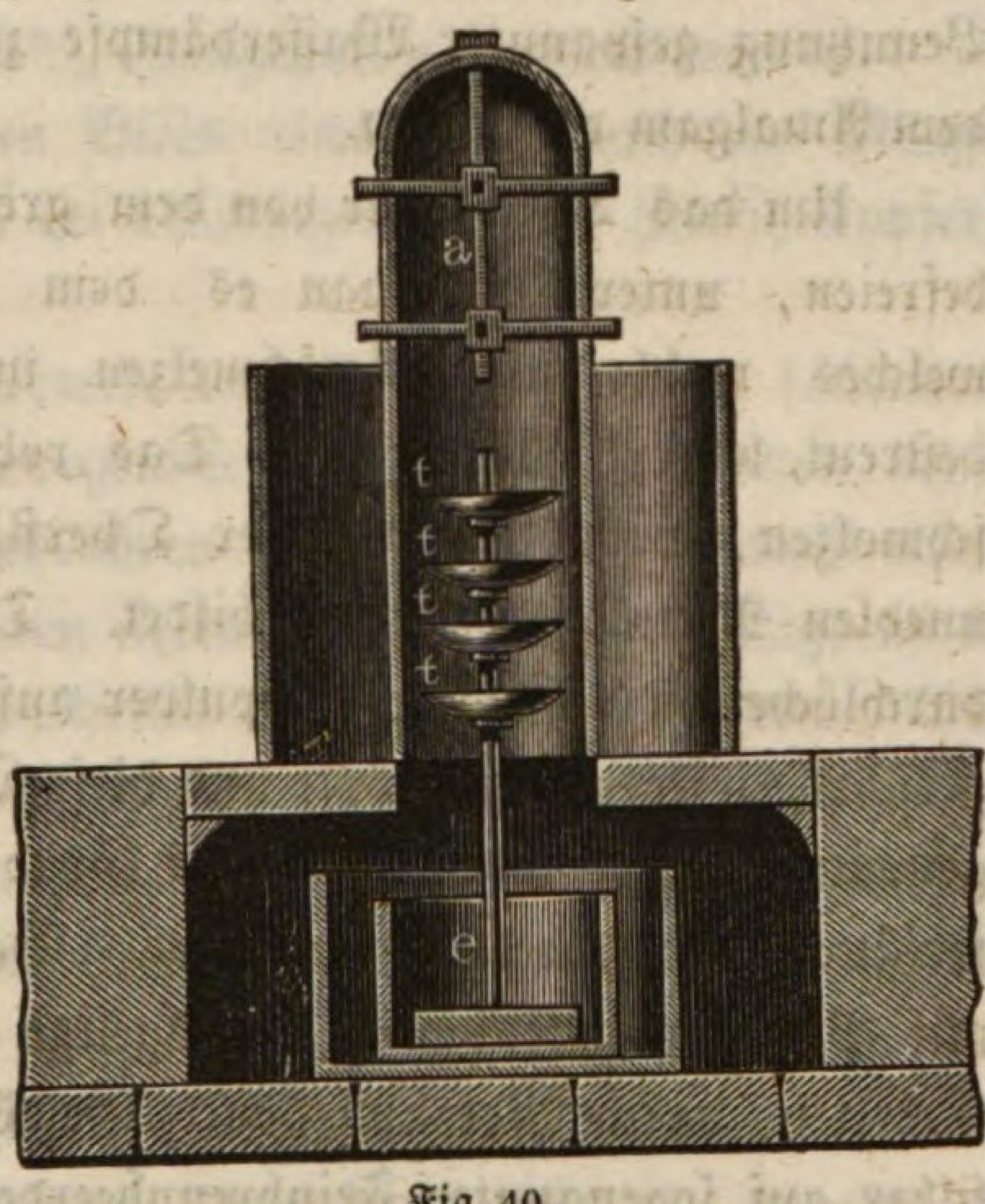


Fig. 40.

Kastens e verdichtet. Das Silber bleibt nebst den anderen in dem Amalgam enthaltenen Metallen auf den eisernen Tellern zurück und bildet das sogenannte Tellersilber (Anquickfilber). Ein solches Silber von Freiberg zeigte sich z. B. aus 75,0 Silber, 0,7 Quecksilber, 21,2 Kupfer, 1,5 Blei bestehend. Ein anderes, durch Destillation des Amalgams erhaltenes Silber ergab folgende Zusammensetzung: 80,1000 Silber, 19,6705 Kupfer, 0,2139 Spießglanz, 0,0156 Gold.

In neuerer Zeit pflegt man zur Scheidung des Silbers vom Quecksilber ein gußeiserne Röhre oder Retorte a (Fig. 40) zu benutzen, welche mit einer rechtwinklig, nach abwärts gebogenen Röhre r versehen ist, wäh-

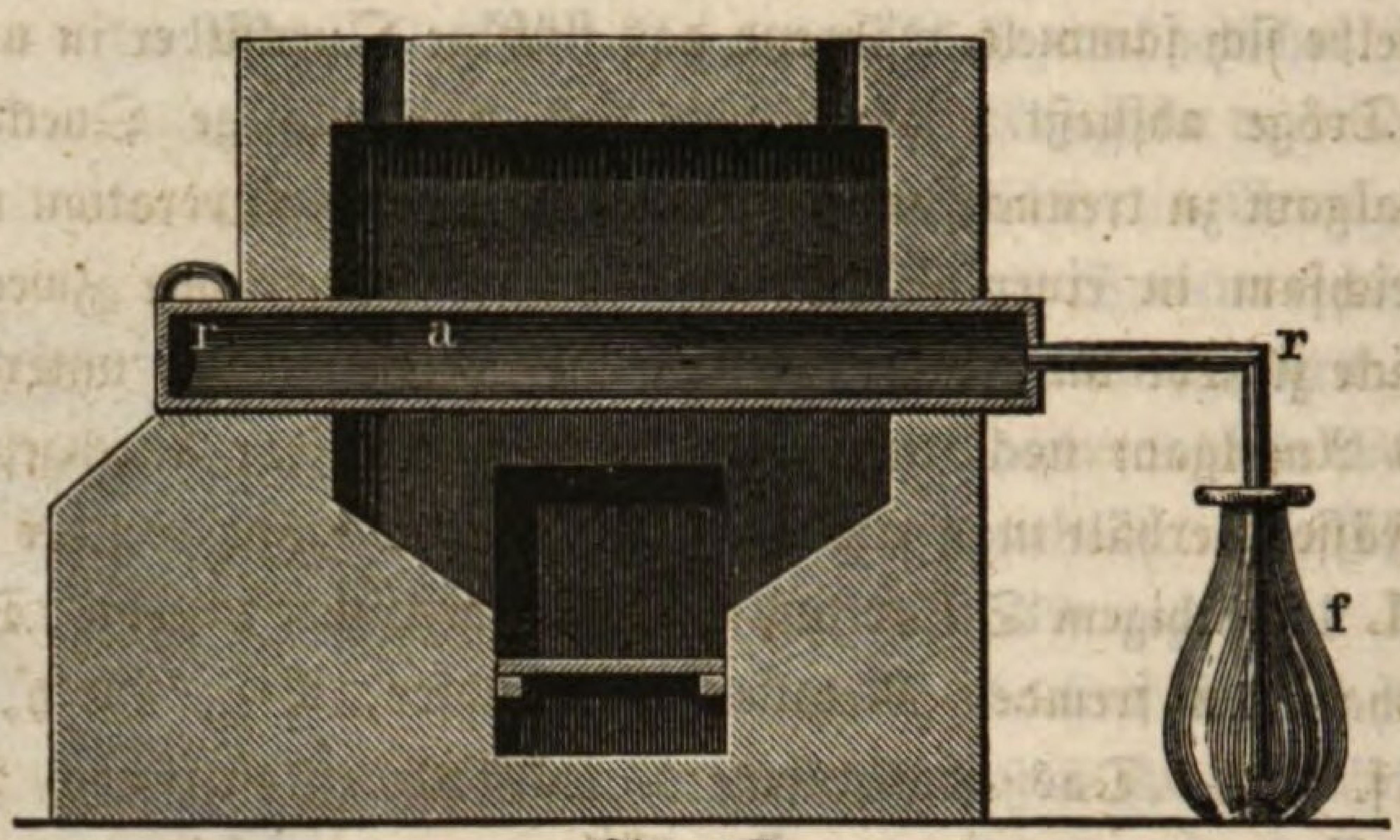


Fig. 41 B.

rend sie an dem andern Ende luftdicht verschließbar ist und durch eine besondere Oeffnung x mit dem Amalgam beschickt wird. Das nach abwärts gebogene Rohr führt unter Wasser (in der Flasche f), in welchem sich das verdichtete Quecksilber absetzt. In neuester Zeit hat man auch die Benutzung gespannter Wasserdämpfe zur Destillation des Quecksilbers aus dem Amalgam empfohlen.

Um das Tellersilber von dem größten Theile der fremden Metalle zu befreien, unterwirft man es dem Raffiniren oder Feinbrennen, welches wohl durch Umschmelzen in Graphittiegeln mit Kohlenpulver bestreut, bewerkstelligt wird. Das rohe Silber wird in diesem Tiegel geschmolzen, wobei sich auf der Oberfläche eine Schlacke, aus Oxyden der unedlen Metalle bestehend, bildet. Diese wird abgeräumt, mittelst eines durchlöcherten Löffels Kohlenpulver auf die Oberfläche gestreut, tüchtig umgerührt, wieder abgeschöpft und diese Operation so oft wiederholt, bis eine genommene Probe den gehörigen Grad der Reinheit zeigt, z. B. mit Salpetersäure eine klare Lösung giebt. Dann gießt man das Silber in dünne mit Pech ausgestrichene, halbkugelige Formen, und reinigt es nach dem Erkalten, durch Metallbürsten. Gewöhnlich raffinirt man jedoch das Rohsilber auf sogenannten Feinbrennheerden (Fig. 41), welche Heerdgruben t s enthalten, in die man eiserne Schalen (Teste) setzt, mit einer hohl festgestampften Masse von Mergel, Kochenasche und dergleichen enthalten und sich vor einem Gebläse g g befinden, welches eine lebhafte Verbrennung der in die Testschale eingelegten Holzkohlen unterhält. Das zu reinigende Silber wird nun eingeschmolzen und die Oxydation der fremden Metalle mit Hülfe der Gebläse fortgesetzt. Ihre Oxyde, durch vorhandenes Bleioxyd flüssig gemacht, werden von der porösen Testmasse aufgesaugt, und das Silber bleibt

nahe zu rein, als Raffinatsilber oder Feinsilber zurück. War das Silber zu kupferhaltig, so muß, um den Zweck zu erreichen, Blei hinzugesetzt werden, welches bei dem Tellersilber gewöhnlich geschehen muß. — Die ganze Operation kann demnach als eine Wiederholung des beim Werkblei erwähnten Abtreibens angesehen werden.

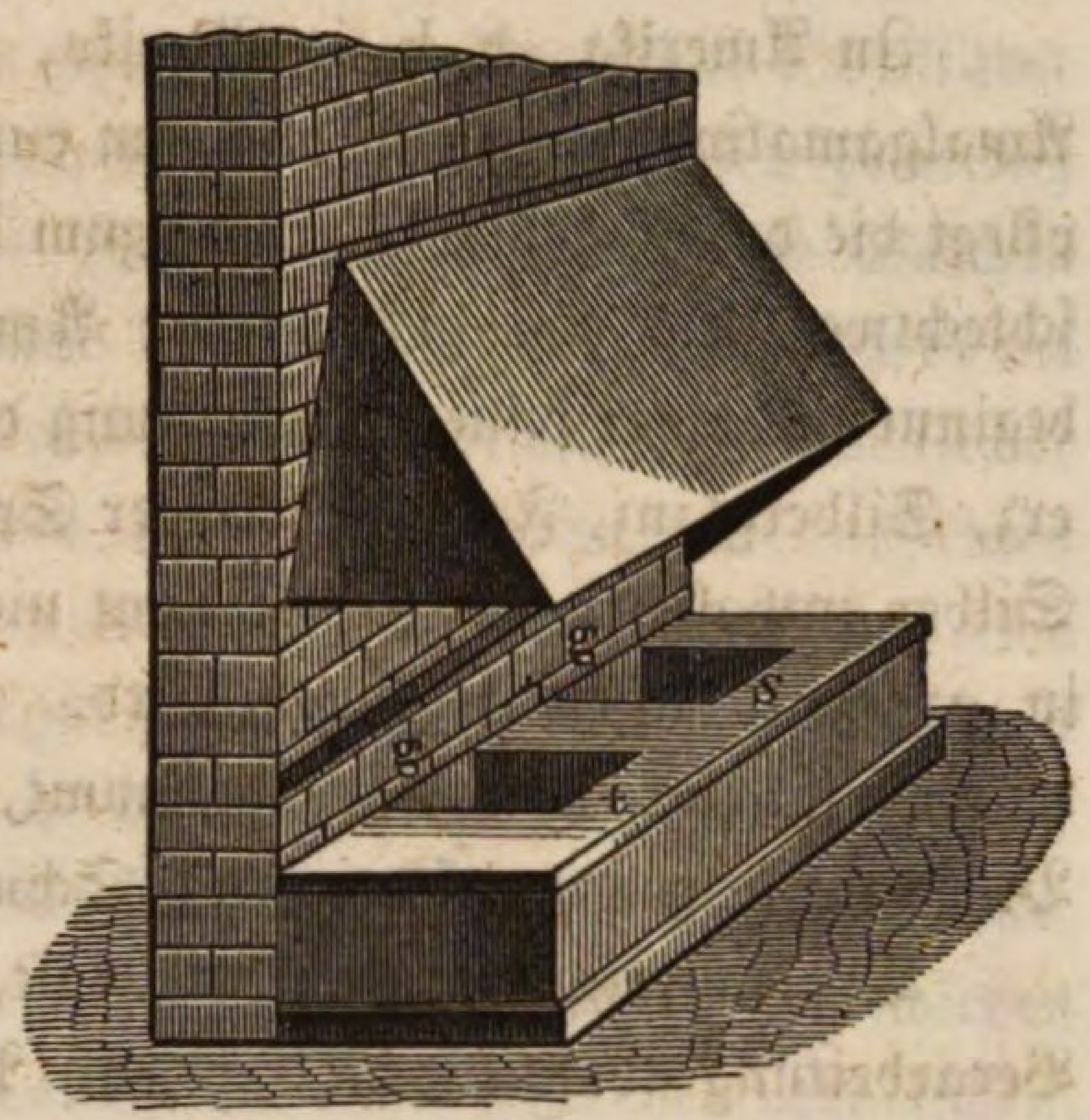


Fig. 42.

Durch die erstere Methode erhält man oft ein sehr kupferhaltiges Silber, so zeigte sich z. B. ein Freiberger Raffinatsilber aus 71,55 Silber und 28,01 Kupfer bestehend. In einem solchen Falle muß dann die letzte Methode oder das Feinbrennen, durch Abtreiben auf kleinen Heerden jedenfalls, oder auch das später zu erwähnende Affiniren nachfolgen. Durch das Abtreiben kann, wenn die entsprechende Menge Blei hinzugesetzt worden ist, ein Feinsilber von 15 Grän Feingehalt (16 Loth = 1 Mark; 18 Grän = 1 Loth) also von fast 99% Feingehalt gewonnen werden.

Die Menge des hinzuzusetzenden Bleis richtet sich nach der Menge des vorhandenen Kupfers; sie beträgt bei 12löthigem Silber (25% Kupfer) 12 Thl. Blei auch 1 Thl. Silber.

Bei dem Amalgamationsverfahren muß mit den dabei fallenden Rückständen noch eine Nacharbeit vorgenommen werden, welches beim Waschen, in Waschbottichen, unter Aufrühren des Schlammes mittelst eines an einer stehenden Welle sich bewegenden eisernen Rechen bewerkstelligt wird, um das in den Rückständen fein zertheilte Amalgam abzuscheiden. Die Rückstände und noch vertheilten Quecksilbertheile lagern sich am Boden ab, während der entsilberte Rückstand schwebend erhalten wird. Zeigt nun eine genommene Probe, daß der Rückstand keine eingemengten Quecksilberkügelchen enthält, so wird der Schlamm in große Behälter oder Sümpfe abgezogen, um sich durch Absetzen zu klären. Alle 6—8 Wochen wird das Waschbottich-Amalgam herausgenommen, gewaschen, filtrirt, abdestillirt und das dadurch erhaltene Tellersilber mit einem Gemenge von 3—4% Potasche und calcinirtem unreinen Glaubersalz eingeschmolzen und dem Raffinatschmelzen unterworfen.

Haben sich die Rückstände in den Sümpfen ruhig abgelagert, so zapft man die klare Flüssigkeit, welche hauptsächlich Glaubersalz, Kochsalz, schwefelsaures Eisen- und Manganoxydul aufgelöst enthält, ab, um dieselbe entweder auf Kochsalz oder Glaubersalz auszunutzen, wobei durch Eindampfen

unreines Glaubersalz (Quicksalz) gewonnen wird, oder nach Zusatz von Kalkhydrat, ein Gemenge von Gyps mit Mangan- und Eisenoxydhydrat, etwas Kochsalz und kohlensaurem Kalk daraus zu bereiten, welches als Düngesalz benutzt wird.

In Amerika, d. h. in Mexiko, Peru, Chili und Neuspanien, ist das Amalgamationsverfahren von dem europäischen etwas abweichend, und man pflegt die dort befolgte Methode zum Unterschiede von der besprochenen wohl schlechtweg die amerikanische Amalgamation zu nennen. Dieselbe beginnt mit einer feinen Zertheilung der Erze, die hauptsächlich Rothgültigerz, Silberglanz, Fahlerz, seltener Sprödglaserz, Chlorsilber und gediegenes Silber enthalten. Letzteres kommt nicht so häufig vor, wiewohl es mitunter in großen Massen gefunden wird. Ein sehr großer Theil des Silbers, welcher jährlich nach Europa kommt, wird größtentheils aus silberhaltigem Bleiglanz gewonnen, sowie auch Schwefelkies nicht wenig liefert.

Obgleich man oft der Ansicht ist, daß der mittlere Silberglanz der zur Verarbeitung kommenden Erze, in Peru und Mexiko größer sei, als der Erze in Sachsen und Ungarn, so kommen doch namentlich in den Cordilleren ungleich ärmere Erze zur Verhüttung.

Der mittlere Silbergehalt aller Erze, welche jährlich in Mexiko verhüttet werden, beträgt 0,18—0,25% oder in 100 Pf. 6—8 Loth. Die größere Menge enthält durchschnittlich nur 5 Loth Silber. Es ist demnach nicht der große Silbergehalt, sondern das mächtige Vorkommen, wodurch sich die amerikanischen Gruben auszeichnen.

Dem eigentlichen Verfahren, das Silber auszubringen, geht ein Pochen und Mahlen mit Wasser voran, welches letztere in großen gemauerten, mit harten Steinen belegten runden Behältern vorgenommen wird, auf deren Boden die gepochten Erze mit Wasser durch darüber hingeschleifte Porphyr- oder Basaltblöcke in einen sehr zarten Schlamm verwandelt werden, den man oberflächlich austrocknet und noch feucht in mit Steinplatten belegte Räume (die sogenannten Amalgamirhöfe) bringt, dort in größeren Haufen aufstürzt und mit einem Zusatz von 2—5% Kochsalz mengt, welches durch Treten von Pferden oder Maulthieren bewerkstelligt wird. Hierauf überläßt man die Masse einen Tag der Ruhe, und läßt das Durcharbeiten einen Tag noch einmal wiederholen, alsdann wird das sogenannte Magistral d. h. 1—3% gerösteter und gepochter Schwefel- und Kupferkies zugesetzt, welcher viel schwefelsaures Eisenoxydul und Kupferoxyd im wasserfreien Zustande enthält. Im Winter nimmt man nur die Hälfte dieses Zusatzes, im Sommer setzt man aber auch wohl etwas ungelöschten Kalk hinzu, um den Ueberschuß an Magistral zu binden. Das Durchtreten wird fortgesetzt, und zuletzt ungefähr das Sechsfache von dem in dem Erz befindlichen Silber an

Quecksilber in getheilten Portionen hinzugesetzt (Incorporation), welches man, um es fein zu vertheilen, durch Leinwandsäcke preßt. Das Durchtreten wird nun unter Pausen fortgesetzt bis das hinzugesetzte Quecksilber sich mit dem Silber amalgamirt hat, wovon man sich durch Auswaschen einer Probe überzeugt; sodann wird noch ein zweites und drittes Mal Quecksilber hinzugegeben, zum Theil noch Magistral, wenn der Erzhaufen sich zu wenig erhitzt; im entgegengesetzten Fall Kalk. — Zeigt das Quecksilber beim Waschen einer Probe eine schwach graue Probe und vereinigt es sich leicht, so war die Menge vom Magistral richtig. Weißes, glänzendes, leicht flüssiges Quecksilber deutet auf zu wenig Magistral; sehr graues, sich schlecht vereinigendes auf einen Ueberschuß desselben. Der Amalgamationsprozeß dauert im Sommer etwa 12—15, im Winter 20—25 Tage, längstens aber 2 Monate, denn es hängt sehr viel von der Temperatur der Luft ab, wiewohl auch die Beschaffenheit der Erze und fleißiges Durcharbeiten, für ein früheres Gelingen förderlich sind.

Ist die Amalgamation so weit gediehen, daß das Amalgam geschieden werden kann, so wird der Quickbrei in ausgemauerten Cisternen verwaschen, in denen sich eine stete Flügelwelle bewegt, um mit einem Zusatz von Wasser das schwere Amalgam von dem dünnen zu trennen. Die weitere Verarbeitung des Amalgams ist dann dem europäischen sehr ähnlich, jedoch beträgt der Quecksilberverlust bei dieser Amalgamation beträchtlich mehr, als bei dem europäischen oder sogenannten Freiberger Verfahren. Das in dem Magistral enthaltene schwefelsaure Kupferoxyd und schwefelsaure Eisenoxyd setzen sich mit dem Kochsalz in Kupfer- und Eisenchlorid und schwefelsaures Natron um. Die beiden Chlormetalle wirken nun auf das vorhandene metallische Silber und bilden Chlorsilber, während sie selbst zu Chlorüren reducirt werden. Das Kupferchlorür bildet mit dem Schwefelsilber, Chlorsilber und Schwefelkupfer. Das Chlorsilber wird vom Kochsalz gelöst und das Silber aus dieser Lösung durch das Quecksilber reducirt, welches letztere in Quecksilberchlorür übergeht. Das reducirte Silber wird von nicht verändertem Quecksilber aufgenommen. Durch Amalgamation hat man auch mit Vortheil das Silber aus dem Kupferstein und Schwarzkupfer (siehe Kupfer) ausgezogen und zwar hat diese Methode den älteren beim Kupfer erwähnten Saigerungsprozeß mehrfach verdrängt. Zu dem Ende wird der geröstete Kupferstein mit Kochsalz und Kalkstein gemengt und mit Wasser angerührt; die Kalkerde nimmt die durch das Rösten entstandene Schwefelsäure auf und ein noch unzersetzter Theil vom Kupfervitriol setzt sich mit dem Kochsalz in Glaubersalz und Kupferchlorid um. Die getrocknete Masse wird gemahlen und geröstet, die geröstete aber von Neuem gemahlen und auf die, unter dem europäischen Verfahren angegebene Weise amalgamirt. — Das Quecksilber wird dann aus dem Amalgam durch Destillation mittelst eiserner Retorten

abgeschieden. In neuerer Zeit hat man jedoch zu demselben Zweck eine andere Methode eingeführt, welche sich auf die Löslichkeit des Chlorsilbers in einer starken siedenden Kochsalzlösung gründet und zuerst für die silberhaltigen Mansfelder Kupfersteine in Ausführung gebracht wurde.

Um die Gewinnung des Silbers mittelst Kochsalz auszuführen, werden die Kupfersteine oder silberhaltigen Erze zuerst bei nach und nach gesteigerter Hitze mit großer Vorsicht erst für sich, dann unter Zusatz von Kochsalz geröstet. Bei dem Rösten für sich (Vorrösten und Todtrösten) verwandeln sich die Schwefelmetalle zum größten Theile in Metalloxyde und schwefelsaure Metalloxyde, unter Entwicklung von schwefliger Säure, wobei zu bemerken ist, daß das Schwefelsilber, welches für sich allein geröstet, bei Gegenwart von Schwefeleisen und Schwefelkupfer, in schwefelsaures Silberoxyd übergeht, indem namentlich das schwefelsaure Kupferoxyd diese Umwandlung auf Kosten des Sauerstoffs seiner Schwefelsäure, unter Entwicklung von schwefliger Säure veranlaßt. Bei dem Rösten nach Zusatz von Kochsalz (Gutrösten oder Garrösten) wird das schwefelsaure Silberoxyd, sowie etwa vorhandenes metallisches Silber, in Chlorsilber verwandelt, wobei sich natürlich auch andere Metalle bilden.

Das geröstete Product wird nun mit heißer Kochsalzlösung in Filtrirbottichen ausgelaugt und die dadurch erzielte chlorsilberhaltige Lauge durch Filtrirfässer gegeben, auf deren Siebboden sich metallisches Kupfer befindet, wodurch das Silber metallisch in schwammiger Form gefällt wird, welches dann leicht gesammelt und zusammengeschmolzen werden kann. — Für Silbererze dürfte indessen die Amalgamation dieser Ausziehungsmethode (Augustin's Verfahren) gleichzustellen sein.

Anstatt das Chlorsilber mit Kochsalzlösung herauszuziehen, hat man auch eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron vorgeschlagen, und da die Möglichkeit vorliegt, dieses Salz wohlfeil im Großen darzustellen und dasselbe eine etwa 30mal größere Lösungsfähigkeit für Chlorsilber besitzt, so dürfte diese Methode nicht unpraktisch sein.

Ein anderes Ausziehungsverfahren besteht darin, das Silber in eine in Wasser lösliche Verbindung zu verwandeln. Es beruht darauf, daß beim Rösten des silberhaltigen Kupfersteins sich zuerst Eisenvitriol, dann Kupfervitriol und zuletzt schwefelsaures Silberoxyd bildet. Dieses letztere widersteht einer hohen Temperatur und bildet sich auch erst bei einer solchen, wo sich die anderen Vitriole, unter Abgabe der Schwefelsäure zum größten Theile in Oxyde verwandeln. Das schwefelsaure Silberoxyd wird nun aus der zurückbleibenden Masse durch heißes Wasser ausgezogen und aus der Flüssigkeit das Silber durch metallisches Kupfer gefällt. Als Nebenproduct erhält

man Kupfervitriol. — Man hat diese Methode (von Ziervogel) im Mansfeld'schen einzuführen begonnen.

Der sogenannten Pattinson'schen Methode ist früher beim Blei gedacht worden. Man wendet dieselbe hie und da an, um aus silberarmem Blei das Silber noch mit Vortheil zu gewinnen, schmelzt die Legirung und läßt sie unter fortwährendem Umrühren langsam erkalten, wobei sich Bleikrystalle bilden und der Silbergehalt im Gefäße zurückbleibt. Es mag nur noch erwähnt werden, daß man in neuerer Zeit, zum Ausziehen des Silbers aus silberhaltigem Werkblei (siehe unter Blei), die Anwendung des Zinks vorgeschlagen hat, da das Zink mit dem Blei keine Legirung bildet und die Verwandtschaft des Silbers zum Zink größer ist, als die zum Blei. Man schmelzt zu dem Ende 20 Ctr. Werkblei in einem gußeisernen Gefäße und setzt sodann 1 Ctr. geschmolzenes Zink hinzu. Während des Abkühlens setzt sich die Zinkscheibe, die alles Silber enthält, oben an, sie wird von dem noch flüssigen Blei abgehoben und das Silber durch Destillation aus thönernen Retorten oder durch Salzsäure oder Schwefelsäure von dem Zink ganz befreit. Dieses Verfahren bietet insofern wesentliche Vortheile, als dadurch die Kosten des beim Blei erwähnten Abtreibens und der bedeutende Bleiverlust erspart werden würde.

Von dem Ausbringen des Silbers aus silberhaltigem Bleiglanze und Kupfererzen ist bereits unter „Blei und Kupfer" die Rede gewesen. Das Raffiniren, Feinbrennen und die Darstellung eines chemisch reinen Silbers oder vielmehr die Befreiung des Kupfers von demselben sind ebenfalls schon früher besprochen worden. Die gewöhnlichste Verunreinigung des Silbers besteht in etwas Kupfer, wie schon aus der Besprechung über die Gewinnung des Feinsilbers hervorgeht, welches sehr leicht dadurch nachgewiesen wird, daß man der salpetersauren Lösung etwas überschüssiges Aetzammoniak hinzusetzt, wodurch die Lösung schön blau gefärbt wird. Uebrigens ist bei einem einigermaßen wesentlichen Kupfergehalt die salpetersaure Lösung schön bläulich grün gefärbt.

Anmerkung. Im Jahre 1856 soll die gesammte Silberproduction auf der ganzen Erde nach Whitney einen Werth von 47,443,200 Dollars betragen haben.

Anwendung des Silbers.

Das Silber wird als Feinsilber zu Geräthen nicht verarbeitet, weil es zu weich ist, aber zu plattirten Waaren aller Art verbraucht; zu Blattsilber geschlagen, wozu man nur Feinsilber anwendet; ferner zum Versilbern, zu chemischem und pharmaceutischem Gebrauch. Das bergfeine Silber wird an einigen Orten ausgemünzt, gewöhnlich aber zum Ausprägen der Münzen mit Kupfer legirt.

Vom Versilbern wird weiter unten die Rede sein, wir wenden uns daher zuerst zu den Legirungen des Silbers. Das Silber bildet mit dem Zink,

Wismuth, Zinn, dem Golde, Blei und Kupfer ꝛc. Legirungen, von denen die mit Blei für die Gewinnung des Silbers von Wichtigkeit ist, als die wichtigste aber die mit Kupfer betrachtet werden muß, da das reine Silber, wie erwähnt, zu weich ist und daher meistens mit Kupfer legirt verarbeitet wird. Diese Legirungen sind härter und klingender, als reines Silber. Mit wenigen Ausnahmen werden diese härteren Legirungen des Silbers mit Kupfer, sowohl zu Münzen als auch zu Silbergeräthschaften verarbeitet. Bei uns in Deutschland pflegt man den Gehalt dieser Legirungen an reinem Silber auf die Weise zu bezeichnen, daß man die Lothe angiebt, die in der Mark enthalten sind. — Eine Mark = 16; 1 Loth = 18 Grän; eine feine Mark = 16 Loth Feinsilber. Die legirte Mark wird rauhe Mark oder beschickte Mark genannt, welche Knpfer und Silber in verschiedenen Verhältnissen enthält. 15löthiges Silber enthält 15 Loth Silber und 1 Loth Kupfer, 12löthiges 12 Loth Silber und 4 Loth Kupfer. In Frankreich wird das Feinsilber mit $^{1000}/_{1000}$ und der Feingehalt des legirten Silbers in 1000 Theilen ausgedrückt; so enthält z. B. $^{990}/_{1000}$ in 1000 Theilen 990 Feinsilber. Bei den Münzen bezeichnet man den Gehalt an edlem Metall, oder den Feingehalt mit dem Ausdruck K o r n und das Gewicht, welches eine Münze haben soll, als S c h r o t. Beides wird durch den herrschenden Münzfuß angegeben, d. h. die Anzahl gewisser Münzstücke, welche aus der feinen Mark geprägt werden soll. Die hauptsächlichsten Münzfuße Deutschlands sind 1) der 21Gulden- oder 14Thalerfuß, in welchem gesetzmäßig aus der Mark (= 233,855 Grän Gewicht) Silber von 12 Loth Feingehalt, $10^1/_2$ Thaler aus der feinen Mark, also 14 Thaler (= 21 Gulden à $^2/_3$ Thlr.) geprägt werden; 2) der Conventions- oder 20Guldenfuß (in Oesterreich), wonach die Mark Silber von $13^1/_2$ Loth Feingehalt zu $16^2/_3$ Gulden, die feine Mark also zu 20 Gulden ausgeprägt wird; 3) der $24^1/_2$ Guldenfuß (in Süddeutschland), nach welchem 7 Stücke zu $3^1/_2$ Gulden (= 2 Thalern) oder $24^1/_2$ Guldenstücke oder 49 halbe Guldenstücke eine feine Mark enthalten. In den Thalerstaaten ist der Thaler 12löthig; die $^1/_6$ Thalerstücke sind $8^1/_3$löthig; es werden zu $10^1/_2$ Stück Thaler aus der rauhen Mark Silber 12löthigen Silbers geprägt, $1^1/_6$ Thalerstücke $43^3/_4$ Stück, aus der rauhen und 84 Stück aus der feinen Mark. Für die Scheidemünze wird die feine Mark zu 16 Thalern (24 Gulden) ausgeprägt.

Ein Thaler enthält hiernach $20^4/_7$ Grän oder $1^1/_7$ Loth Feinsilber, $^6/_6$ Thaler enthalten ebensoviel; 30 preußische Silbergroschen enthalten 1 Loth Feinsilber, sie sind aus $^2/_9$ Feinsilber und $^7/_9$ Kupfer zusammengesetzt, also $3^5/_9$ löthig. Die $^2/_1$, $^1/_1$ und $^1/_2$ Guldenstücke der süddeutschen Vereinsstaaten sind $4^2/_5$ löthig, ebenso wie die Vereinsmünze 2 Thaler- oder $3^1/_2$ Guldenstücke; für die Scheidemünze (3 und 6 Kreuzermünze) wird die

feine Mark zu 27 Gulden umgeprägt. In Schweden verarbeitet man das Silber zu 13 Loth $4^1/_2$ Grän. In Frankreich prägt man aus einem Kilogramm Silber von $^{900}/_{1000}$ 200 Franken (gleich $222^2/_3$ Franken aus 1 Kilogramm feinem Silber); das verarbeitete Silber ist 14 Loth $10^4/_5$ Grän fein. In England prägt man aus einem Troy-Pound (= 343,248 Gramm) Silber von $^{925}/_{1000}$ 66 Shilling, aus einem Troy-Pound Feinsilber $17^{13}/_{30}$ Shilling. Versuche über die Abnutzung der Münzen, durch Reiben an einander, haben gelehrt, daß dieselbe bei 5löthigem Silber am geringsten ist und mit dem Feingehalte steigt. Wurde sie bei 5löthigem Silber = 1000 gesetzt, so war sie bei 12löthigem = 2,298, bei 14 Loth 7,2 Grän Feingehalt = 3,920, bei 15 Loth 16 Grän Feingehalt = 9,52. Je größer die Münzstücke, desto kleiner war die Abnutzung. Besonders wurde $13^1/_2$löthiges Silber empfohlen, nach Andern $11^1/_2$löthiges. Zur Darstellung der Silbermünzen wird im Allgemeinen Silber und Kupfer in dem erforderlichen Verhältniß in Graphittiegeln zusammengeschmolzen. Nach dem Umrühren wird die Probe genommen, um die Richtigkeit des Gehalts zu bestätigen und dann die Legirung in eiserne Zainformen gegossen. Die erhaltenen Zaine werden hierauf zwischen stählernen Walzen, unter mehrmaligem Ausglühen in einer Muffel bis zur erforderlichen Stärke ausgewalzt und aus den so entstandenen Blechen werden mittelst eines Durchstoßes die runden Platten von der Größe der Münzen ausgeschlagen. Nachdem diese ausgeglüht sind, werden sie justirt, d. h. gewogen und die zu leichten zum Einschmelzen zurückgelegt, die zu schweren abgehobelt oder abgefeilt, hierauf werden sie blank oder weiß gesotten, nämlich mit verdünnter Schwefelsäure (früher mit einer Auflösung von Weinstein und Kochsalz) gekocht, welche die Oberfläche in Feinsilber verwandelt, indem sich Kupfer von derselben auflöst. Die getrockneten Platten werden dann schließlich gerändelt; — das Prägen geschieht mittelst eines Prägewerkes und zwar meistens mittelst einer sehr genauen Prägeschraube, welche vermöge eines bedeutenden langen Hebels, mittelst Kugeln an beiden Enden, in dem gußeisernen Prägestocke auf und nieder bewegt wird, wodurch die zwischen die beiden Stempel geschobenen Platten — der eine steht unten fest, der andere ist mit dem unteren Ende der Schraube verbunden — gleichzeitig den Avers und Revers enthält. In neuerer Zeit hat man die Einrichtung getroffen, daß gleichzeitig auch die Umschrift auf dem Rande der Münze ausgeprägt wird, indem die Platte in einem Ringe liegt, dessen stählerne keilförmige Vorrichtungen das Randgepräge enthalten und beim Bewegen der Schraubenspindel zusammengedrückt werden. Zum Rändeln bedient man sich besonderer Rändelwerke, welche vor dem Prägen in Thätigkeit gesetzt werden.

Statt der Prägeschrauben hat man auch combinirte Hebel angewendet,

ferner Prägevorrichtungen, bei denen in einem langen Cylinder durch eine Luftpumpe, welche mittelst einer Dampfmaschine bewegt wird, ein luftverdünnter Raum hervorgebracht wird.

Das Versilbern oder Ueberziehen anderer Metalle mit Silber kann 1) durch Plattiren, 2) durch Feuer, 3) auf kaltem, 4) auf nassem und 5) auf galvanischem Wege geschehen. Um Kupferblech mit einer Schicht von feinem Silber zu überziehen (Plattiren), bringt man auf die sorgfältig gereinigte Oberfläche des Kupfers, eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, wodurch eine dünne Silberschicht entsteht. Auf diese Schicht bringt man eine Silberplatte, glüht beide und streckt sie dann unter Walzen.

Das Versilbern mit Blattsilber, zu welchem Zweck die Kupferwaaren, nachdem sie fertig gearbeitet sind, rothwarm gemacht und in stark verdünnter Salpetersäure ab= gebrannt werden, um das Oxyd hinweg zu nehmen, endlich mit Bimsstein abgeschliffen, wieder rothwarm gemacht, in Säure getaucht und mit dem Blattsilber belegt werden, ist durch das Plattiren sehr verdrängt worden.

Das Versilbern im Feuer geschieht entweder mit Hülfe eines Silberamalgams oder eines Gemenges von 1 Th. gefälltem Silber, 4 Th. Salmiak, 4 Th. Kochsalz, $^1/_4$ Th. Quecksilberchlorid, welches man auf die sorgfältig gereinigte Oberfläche des Metalls aufreibt; aus dem Ueberzug des Silberamalgams wird das Quecksilber durch Ausglühen entfernt. Zum Versilbern der Knöpfe hat man einen Teig von 48 Th. Kochsalz, 48 Th. Zinkvitriol, 1 Th. Quecksilberchlorid und 2 Th. Chlorsilber empfohlen.

Die Versilberung auf kaltem Wege läßt sich auf verschiedene Weise bewerkstelligen, man nimmt z. B. Chlorsilber und Kochsalz zu gleichen Theilen, mengt dieselben mit 3 Th. Potasche, 1 Th. feinster Schlämmkreide oder 1 Th. niedergeschlagenes Silber mit 6 Th. Kochsalz, ebensoviel gereinigtem Weinstein (und $1^1/_2$ Th. Alaun), reibt das Gemenge mit etwas Salzwasser auf die gehörig gereinigte Metallfläche mit dem Finger auf, bis die gewünschte Silberfarbe zum Vorschein gekommen ist und überzieht die wohl abgespülte Fläche mit einem farblosen Lack. Ferner kann man 1 Th. salpetersaures Silberoxyd mit 3 Th. Cyankalium zusammen reiben und soviel Wasser hinzusetzen, daß ein dicker Brei entsteht, welchen man mit einem wollenen Lappen rasch und gleichförmig aufreibt. Für denselben Zweck läßt sich ein Bad aus 100 Th. schwefligsaurem Natron nebst 15 Theilen irgend eines Silbersalzes anwenden. Uhrzifferblätter sollen dadurch eine schöne matte weiße, körnige Versilberung erhalten, daß man mit Kupfer gefälltes Silber mit einer Mischung aus gleichen Theilen zerriebenen Kochsalzes und Weinstein mit dem Finger auf gut gereinigte Kupfer= oder Bronzeplatten aufreibt.

Um Eisen zu versilbern, muß dasselbe erst mit einer Schicht Kupfer überzogen werden.

Anmerkung. Eine Versilberung mit Silber- und Zinnamalgam wird erzielt, wenn man 1 Th. Stanniol mit 2 Th. Quecksilber zu Amalgam verbunden, mit 1 Th. niedergeschlagenem Silber versetzt; das gepulverte Amalgam wird dann mit 6—8fachem Gewicht Knochenasche gemischt. Als falsche Versilberung benutzt man ein Amalgam aus gleichen Theilen Zinn, Wismuth und Quecksilber, welches fein gerieben mit dem 4fachen Gewichte feinster Schlämmkreide gemengt auf gereinigtes Messing aufgetragen wird.

Die nasse Versilberung (Silbersud) wird bewerkstelligt, indem man die mit Salpetersäure gebeizten Metalle oder Legirungen mit der Auflösung eines Gemenges aus 1 Th. Chlorsilber, 16 Th. Kochsalz und 16 Th. gereinigtem Weinstein ungefähr 1/4 Stunde lang in einem irdenen oder emaillirten gußeisernen Gefäße siedet. Zur Spiegelbelegung von Silber verwendet man eine Lösung von 4 Loth salpetersaurem Silberoxyd in einer Mischung aus 2 Loth Salmiakgeist, 6 Loth Weingeist und 6 Loth Wasser. Nach einigen Stunden wird die Lösung filtrirt und dann dieselbe mit einer filtrirten Lösung von 2 Quentchen Traubenzucker versetzt, gelöst in einem Pfunde einer Mischung aus gleichen Theilen Wasser und Weingeist; die Mischung wird auf gereinigte Glas-Flächen oder Gefäße gegossen und auf etwa 72° erwärmt, wodurch die Flächen vollständig versilbert werden. Die gewaschenen Flächen werden mit Mastixfirniß überzogen. (Weiteres hierüber siehe unter „Glas").

Zur Versilberung auf galvanischem Wege benutzt man, wie zur Verkupferung, meistens eine galvanische Batterie von Daniell oder die von Smee (siehe unter Kupfer); auch die von Bunsen kann gebraucht werden.

Als Zersetzungszellen wendet man porzellanene Schalen oder gußeiserne emaillirte Gefäße an, in welche die Versilberungsflüssigkeit kommt. Die zu versilbernden Gegenstände werden an einem Draht angehängt, welcher mit dem positiven Pole der Batterie in Verbindung steht; mit dem negativen wird ein zweiter Draht verbunden, welcher in der Zersetzungszelle in ein angenietetes Platinblech als Anode endigt; zweckmäßiger benutzt man hierzu jedoch Silberblech; bei einer etwaigen Vergoldung natürlich Goldblech.

Für geeignete Versilberungsflüssigkeiten sind verschiedene passende Vorschriften gegeben worden, die meistentheils Lösungen von Cyansilber in Cyankalium sind. So kann man z. B. gewöhnliches legirtes Silber auch in Salpetersäure auflösen, die Lösung verdünnen, aus derselben durch Kochsalz Chlorsilber fällen und das gut ausgewaschene Chlorsilber, in einer Lösung von Cyankalium (100 Gr. auf 1 Liter Wasser) eintragen, soviel sich darin aufzulösen vermag, und zu dieser Lösung eine gleiche Menge von der Cyankaliumlösung zusetzen. Ferner kann man salpetersaures Silberoxyd in Wasser lösen und soviel Cyankaliumlösung hinzusetzen, bis sich der anfangs entstehende Niederschlag von Cyansilber wieder gelöst hat; oder man löst 1 Th. Cyansilber in 100 Th. Wasser.

Sodann kann man auch 3 Th. salpetersaures Silberoxyd in einer Lösung von 7,5 Th. geschmolzenem Blutlaugensalz in 200 Th. Regenwasser kochen, 500 Th. Wasser hinzugeben, nochmals aufkochen und filtriren. Ob die Versilberung glänzend oder matt erhalten wird, hängt von der Stärke der Versilberungsflüssigkeit ab. Ist diese concentrirt, so giebt sie matte Versilberung, ist sie verdünnt, eine glänzende Versilberung. Eine Lösung von 1 Loth salpetersaurem Silberoxyd in 1—2 Pf. Wasser mit der erforderlichen Menge Cyankalium versetzt, liefert z. B. eine matte Versilberung, während bei Anwendung von 2½—4 Pf. Wasser eine glänzende Versilberung erhalten wird. — Matt versilberte Gegenstände lassen sich poliren und man kann auf denselben mit dem Polirstahle Zeichnungen hervorbringen oder einzelne Stellen damit poliren. Vor Allem ist erforderlich, daß die zu versilbernden Gegenstände sorgfältig gereinigt werden und dieses kann sowohl auf nassem, als auch auf trocknem Wege geschehen, indem man nach letzterem Verfahren die Gegenstände mit feinem Sand oder Glaspapier abreibt und mit Bimssteinpulver polirt. Die polirten Stellen dürfen nicht mit der Hand berührt werden, da sie dadurch leicht fettig und oxydirt werden; jedoch läßt sich diese Reinigung auf trocknem Wege verhältnißmäßig nur selten anwenden, da viele Formen eine solche Arbeit nicht vertragen können; meistens bedient man sich daher der Reinigungsmethode auf nassem Wege, indem man die Gegenstände zuerst in einer Lauge kocht, welche auf 100 Pf. Wasser ½ Pf. Aetzkali oder Aetznatron enthält, alsdann spült man sie mit Wasser ab, taucht sie rasch in Salpetersäure, welche soweit verdünnt ist, daß sie das Metall nur schwach angreift; scheuert dann mit dem feinsten Sande und wäscht mit Wasser ab, befestigt die Gegenstände an einem Kupferdraht und taucht sie in Salpetersäure, welche ungefähr 12 % Schwefelsäure enthält, oder in eine Mischung von 64 Th. Schwefelsäure, ebenso vielem Wasser, 32 Th. Salpetersäure, 1 Th. Salzsäure. Aus dieser Beize entfernt man die Gegenstände sehr rasch, spült mit destillirtem Wasser ab und bringt sie in eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, in welcher man sie so lange läßt, bis die Oberfläche völlig weiß erscheint. Aus dieser Lösung genommen schreitet man zur Versilberung, indem man sie, wie oben angegeben, in die Versilberungsflüssigkeit bringt und mit dem Zinkpole einer sehr kräftigen Batterie verbindet.

Die erwähnten Versilberungsflüssigkeiten können für Gegenstände von Neusilber, Messing, Bronze und Platin ohne Weiteres benutzt werden. Zinn und Zink sind zuvor zu verkupfern, auch Stahl und Eisen werden am besten vorher erst galvanisch verkupfert, wozu man zweckmäßig eine Lösung von Cyankupfer in Cyankaliumlösung (Kaliumkupfercyanür) anwendet. Bisweilen reicht schon ein Eintauchen in sehr verdünnte Kupfervitriollösung aus.

Stahl und Eisen kann man jedoch auch in ein schwaches Bad von salpetersaurem Quecksilber- und Silberoxyd eintauchen, dadurch mit einer dünnen Silberschicht überziehen und dann galvanisch versilbern.

Anstatt der Cyanlösungen hat man auch noch manche andere Flüssigkeiten zum Versilbern vorgeschlagen, so z. B. eine Lösung von schwefligsaurem Silberoxyd in schwefligsaurem Kali, oder eine Lösung von Chlorsilber in unterschwefligsaurem Natron, wiewohl die Cyanlösungen schwerlich verdrängt werden, da man bei gehöriger Aufmerksamkeit stets gute Niederschläge erhält und das Cyankalium in hinreichender Reinheit und zu billigem Preise zu beziehen ist.

Eine Versilberungsflüssigkeit, welche sich zum galvanischen Versilbern aller Metalle und des Glases benutzen läßt, wird auf folgende Weise bereitet. 2 Loth salpetersaures Silberoxyd werden in dem doppelten Gewichte destillirten Wassers aufgelöst, und $9^1/_2$ Th. salpetersaures Ammoniak hinzugesetzt. Hierauf wird das 6fache Gewicht des Silbersalzes, Weingeist von 36 % und 15 % des ganzen Volumens harzhaltigen Weingeists hinzugesetzt. Dieser besteht aus 1 Th. Harz (Galbanum) und 5 Th. Weingeist, nach dem Absetzen wird die Flüssigkeit filtrirt, worauf sie mit ihrer 6fachen Menge Weingeist und 8 Th. flüssigem Ammoniak zersetzt wird; zuletzt wird noch so viel Weingeist hinzugefügt, als dem ganzen Volumen der Flüssigkeit entspricht. Die Lösung enthält dann 5 Th. Silbersalz auf 1000 Th. Flüssigkeit.

Die einfachste galvanische Versilberung ist die sogenannte Versilberung durch Contact, wobei man die zu versilbernden Metalle in der Versilberungsflüssigkeit nur mit Zink berührt. Mitunter erfolgt die Versilberung ohne Weiteres, und es wird dann eigentlich eine Versilberung auf nassem Wege. Das Zink muß hierzu vollends metallglänzend sein. Stahl und Eisen lassen sich ebenfalls durch Eintauchen in eine Lösung von unterschwefligsaurem Silberoxyd versilbern. Für Kupfer und Messing wird eine Lösung von 2 Th. dieses Salzes und 1 Th. Salmiak genommen. Sollen Gegenstände nur theilweise versilbert werden, so müssen die Theile, welche unversilbert bleiben sollen, einen Deckgrund erhalten, wozu ein zusammengeschmolzenes Gemenge von 2 Th. Asphalt und 1 Th. gepulvertem Mastix dient, welches man für den Gebrauch mit so vielem Terpentin erwärmt, daß eine dünnflüssige Masse entsteht, welche mittelst eines Pinsels aufgetragen werden kann. Nach erfolgter Versilberung entfernt man den Deckgrund durch Terpentinöl und Spiritus. Sollen hohle Gegenstände im Innern versilbert werden, so kann man dies in folgender Weise ausführen. Eine gesättigte Kochsalzlösung wird in eine Blase gegossen, an einem Kupferdraht ein Zinkblech in dieselbe gehängt; alsdann wird sie zugebunden und die Blase frei in die Versilberungsflüssigkeit gehängt, welche sich in dem zu versilbernden hohlen Raume des Gefäßes

befindet, alsdann wird das aus der Blase heraustretende Ende des Kupferdrahts außen um das Gefäß gewickelt.

Nach Masse soll man saure citronensaure Magnesia, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Silberoxyd versetzt, sehr vortheilhaft zur Versilberung von Glas- und Porzellanwaaren benutzen können. Zu dem Ende werden 6,90 Gramm Citronensäure in Wasser gelöst und mit 3,20 Gramm Kalk neutralisirt, worauf der sich bildende Niederschlag mit 2,94 Gramm schwefelsaurer Magnesia in dem zweifachen Gewicht Wassers gelöst versetzt wird. Die dadurch erhaltene Lösung von saurer citronensaurer Magnesia wird nach der Filtration in einer Porzellanschale bis auf $^2/_3$ des ursprünglichen Volumens eingedampft. Einfacher ist jedoch, die angegebene Menge Citronensäure in zwei gleiche Theile zu theilen, die eine Hälfte in der Wärme mit kohlensaurer Magnesia zu neutralisiren und dann die andere Hälfte der Säure hinzuzusetzen.

Die erkaltete Flüssigkeit (die saure citronensaure Magnesia) wird mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt, so daß Silberoxyd darin gelöst werden kann. Diese Flüssigkeit wird nun wohl verschlossen aufbewahrt. Das Silberbad wird hergestellt, indem man 100 Gramm frisch dargestelltes Silberoxyd ineinem Kilogramm des citronensauren Doppelsalzes von Magnesia und Ammoniak löst, drei Liter Wasser zusetzt, hierauf bei schwacher Wärme digerirt, um den Ueberschuß des Ammoniaks zu entfernen und die Flüssigkeit neutral zu machen. Nach Zusatz des zweifachen Volumens Wasser kann die Flüssigkeit unmittelbar besser nach 24 Stunden benutzt werden. — Die gut gereinigten Gegenstände werden in dieser Flüssigkeit in Verbindung mit der Volta'schen Batterie sogleich versilbert.

Will man das Silber von versilberten Gegenständen wieder entfernen, so hat man dieselben an dem negativen Pole an den Kupfergolddrath zu befestigen und in die Versilberungsflüssigkeit zu bringen. Endet nun der Zinkgolddraht in ein Silberblech, so setzt sich auf diesem das Silberblech ab.

Um endlich Silber aus einer lange gebrauchten Versilberungsflüssigkeit abzuscheiden, verbindet man mit dem Zinkpole der Batterie ein Silberblech, mit dem Kupferpole ein Platinblech, und nähert die beiden Bleche einander, bis auf etwa 1 Zoll in der auf ungefähr 64° erwärmten Flüssigkeit. Es wird sich dann alles Silber auf das Silberblech niederschlagen.

(Ueber die Versilberung des Glases siehe unter diesem Artikel).

Um versilberte Kupferabfälle zu entsilbern, soll man dieselben entweder in ein Gemisch von englischer Schwefelsäure und Salpetersäure, oder in englische Schwefelsäure mit einem Zusatz von 5% Natronsalpeter eintauchen.

Verbindungen des Silbers.

Das Silber bildet mit dem Sauerstoff drei Oxyde, ein Oxydul, Oxyd und Ueberoxyd.

Silberoxydul (Ag_2O; in 100 Th. 96,42 Silber und 3,58 Sauerstoff) wird erhalten, indem man citronensaures Silberoxyd durch Aetzkali fällt, wodurch ein brauner, beim Trocknen schwarz werdender Niederschlag erzielt wird. Stärkere Säuren, sowie auch Ammoniak verwandeln es in Oxyd und metallisches Silber. In einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird durch eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Zinkoxydul eine dunkel purpurfarbene Flüssigkeit erzeugt, welche wahrscheinlich von der Bildung des Oxyduls herrührt.

Silberoxyd (AgO; in 100 Th. 93,1 Silber, 6,9 Sauerstoff) stellt ein dunkel-graubraunes, aus Chlorsilber dargestellt, schwarzes Pulver von 7,14 spec. Gew. dar, welches in mäßig hoher Temperatur in Sauerstoff und Silber zerfällt. Es löst sich in reinem Wasser etwas auf und bildet mit Säuren Salze, welche theils löslich, theils unlöslich, meistens farblos, jedoch auch gefärbt sind, von denen erstere am Tageslichte grau-violett werden.

Das Silberoxyd bildet sich vorübergehend durch die Einwirkung der Luft des Sauerstoffgases, des salpetersauren, chlorsauren, chromsauren Kali's auf geschmolzenes Silber; sowie aber die Masse erkaltet, reducirt es sich. Um es darzustellen zersetzt man salpetersaures Silberoxyd oder Chlorsilber durch ein fixes Alkali.

Durch Auflösen von Chlorsilber in Ammoniak und Niederschlagen der Auflösung mittelst Aetzkali, oder durch Digestion des Silberoxyds mit Ammoniakflüssigkeit erhält man einen grauschwarzen, pulverförmigen, durch den geringsten Druck explodirenden Körper oder das sogenannte Knallsilber. (Silberoxyd-Ammoniak AgO, H_3N oder Silberamidür Ag, H_2N oder Stickstoffsilber Ag_3N).

Silberüberoxyd (AgO_2; in 100 Th. 87,09 Silber und 12,91 Sauerstoff) stellt ein schwarzes Pulver dar, krystallisirt aber auch, in an einander gereihten Nadeln, welche Octaëder sind, ein spec. Gewicht von 5,47 haben und bei 110° unter schwacher Verpuffung Sauerstoff abgeben (12,77 %). Es wird erhalten, wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd dem galvanischen Strome aussetzt und am positiven Pole mit salpetersaurem Silberoxyd verbindet. Ferner bildet sich diese Verbindung durch Einwirkung von Ozon auf Silber; das so bereitete Silberüberoxyd löst sich in Salpetersäure zu einer tiefbraunen Flüssigkeit, die in der Kälte lange unzersetzt bleibt, bei starkem Verdünnen mit Wasser Silberoxyd

ausscheidet, beim Erwärmen in salpetersaures Silberoxyd und freien Sauerstoff zersetzt wird.

Erkennung und Bestimmung des Silbers und dessen Oxyds.

Werden Silberverbindungen mit Soda gemengt und der innern Löthrohrflamme auf der Kohle ausgesetzt, so erhält man glänzende dehnbare Metallkügelchen ohne gleichzeitigen Beschlag. Kali und Ammoniak fällen Silberoxyd aus seinen Lösungen in Form eines hellbraunen Pulvers, welches in Kali nicht, in Ammoniak aber leicht löslich ist. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium liefern schwarze Niederschläge von Schwefelsilber, gelbes Blutlaugensalz fällt weiß, roth, rothbraun, Jodkalium gelblich-weiß; das gefällte Jodsilber löst sich in Ammoniak nicht. Salzsäure und unlösliche Chlormetalle erzeugen einen weißen käsigen Niederschlag von Chlorsilber, welches am Lichte violett gefärbt und von Ammoniakflüssigkeit leicht gelöst wird. Metallisches Zink und Kupfer fällen metallisches Silber. Um den Gehalt des Silbers aus silberhaltigem Bleiglanz, Fahlerz, Kupfer- und Schwefelkies 2c., wenn diese noch mit Gangart innig vermengt sind, zu bestimmen, schmelzt man den ganzen Silbergehalt auf folgende Weise aus: 100 Gramm Bleiglanz, fein gepulvert, werden mit 30 Gramm Salpeter und 100 Gramm Bleiglätte zusammengeschmolzen oder man schmelzt das Erz mit seinem 30—50fachen Gewicht Bleiglätte allein zusammen oder man schmelzt 1 Th. Erz mit 3 Th. entwässertem essigsauren Bleioxyd und 2 Th. Potasche unter einer Decke von Kochsalz zusammen. In dem erhaltenen Bleikönig wird der Silbergehalt, wie bei Legirungen, Münzen 2c. durch Cupellation oder auf nassem Wege bestimmt, welches nach verschiedenen Probirmethoden ausgeführt wird.

Ehe diese verschiedenen Proben auf den Feingehalt (das Probiren des Silbers) besprochen werden, mag aber ein anderes Verfahren, welches in neuerer Zeit empfohlen worden ist, besprochen werden. Hiernach bestimmt man das Silber im Bleiglanz, im metallischen Blei auf folgende Weise.

Man nimmt 20 Gramm von dem zu untersuchenden Bleiglanz in pulverisirtem Zustande, bringt ihn in eine Porzellanschale und behandelt ihn hier in der Wärme mit Salpetersäure, die mit dem 3—4fachen Volumen Wassers verdünnt ist. Blei und Silber werden dabei oxydirt aufgelöst und der Schwefel scheidet sich ab. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit einem reichlichen Ueberschuß von Ammoniak vermischt, wobei das Bleioxyd gefällt wird, das Silberoxyd aber im Ueberschuß des Ammoniaks sich auflöst. Man löst die ammoniakalische Flüssigkeit schnell von dem Niederschlage ab, wäscht diesen mit ammoniakalischem Wasser aus und vermischt das Filtrat mit überschüssiger Salzsäure. Das Silber wird dadurch als Chlorsilber gefällt, welches

gesammelt und gewogen wird, worauf man aus dem gefundenen Gewicht die Menge des Silbers berechnet. Die anzuwendende Salzsäure vermischt man vorher mit einem Tropfen Salpetersäure, weil dies für die vollständigste Fällung des Chlorsilbers nützlich ist. Dieses Verfahren ist in allen Fällen anwendbar, welche andere Stoffe auch vorhanden sein mögen, da keiner derselben, wie das Silber, die Eigenschaft besitzt, mit Chlor eine unlösliche Verbindung zu bilden, welche in Ammoniak auflöslich ist. — 100 Th. Chlorsilber enthalten 24,73 Chlor und 75,27 Silber. — Es läßt sich demnach, wie leicht einleuchtend ist, der Silbergehalt in einer reinen Silberlösung, sowie auch einer zugleich kupferhaltigen, also z. B. einer Silbermünze, in starker Salpetersäure gelöst, bestimmen, indem man die warme Lösung durch verdünnte Salzsäure unter starker Bewegung des Gemisches fällt und das so erhaltene Chlorsilber sammelt, wägt, und daraus den Silbergehalt berechnet.

Nach Pisani soll man zur volumetrischen Bestimmung des Silbers, Jodstärke nehmen, indem diese mit salpetersaurem Silberoxyd unmittelbar, unter Bildung von Jodsilber und wahrscheinlich von jodsaurem Silberoxyd, entfärbt wird. Als Normalflüssigkeit dient lösliche Jodstärke, deren Jodgehalt annäherungsweise in der Art ermittelt ist, daß man in die wässerige Lösung von einem Gramm derselben aus einer in $^1/_{10}$ Cubikcentimeter graduirten Burette eine titrirte (0,005 Gramm Silber im Cubikcentimeter enthaltende) Lösung von salpetersaurem Silber bis zur völligen Entfärbung gießt. Aus dem verbrauchten Silber wird der Jodgehalt berechnet. Bei dem Gehalt von 4 % z. B. enthalten 5 Gramm Jodstärke in einem Liter Wasser gelöst 0,200 Gramm Jod = 0,171 Gramm Silber; jeder Cubikcentimeter entspricht 0,000171 Gramm Silber. Zur genaueren Ermittelung des Gehalts fügt man zu 1 oder 2 Cubikcentimeter der Silberlösung etwas gepulverten kohlensauren Kalk, um die Lösung stets neutral zu erhalten und alsdann aus einer in $^1/_2$ Cubikcentimeter getheilten Burette die normale Lösung der Jodstärke.

Das Probiren des Silbers, wie es zur Bestimmung des Feingehalts einer Legirung, oder des nach der oben angegebenen dritten Schmelzprobe behandelten Erzes gewöhnlich gehandhabt wird, geschieht entweder auf trocknem Wege durch Kupellation oder auf nassem Wege nach maßanalytischem Verfahren oder mittelst der hydrostatischen Probe. Die Kupellation liefert eine annähernde Bestimmung und wird in der Weise ausgeführt, daß man zunächst mit der Probe einen Strich auf den Probirstein (Basalt, Kieselschiefer) macht und ebenso mit Probirnadeln (Legirungen von bekanntem Feingehalt — 1—16 Loth) verfährt. Aus der Aehnlichkeit der Farbe der Striche schließt man auf die Aehnlichkeit der Legirung; jedoch ist hierbei zu berücksichtigen, daß die Oberfläche von Silberlegirungen durch Ansieden häufig

silberreicher gemacht worden ist. Zur eigentlichen Kupellation (zum Abtreiben) schmelzt man die Legirung in kleinen Kapellen, (a) Figur 43 (d. h. kleinen Gefäßen, welche aus weiß gebrannten Knochen mit $1/_4$ des Volumens ausgelaugter Holzasche angefertigt sind) mit Blei zusammen und zwar mit einer um so größern Menge desselben je geringer der Silbergehalt ist. Die Kapellen werden in einer Muffel, d. h. in einem halben Cylinder (m Fig. 43) aus feuerfestem Thon, in der Hinterwand eines Muffelofens (A Fig. 43) zuerst glühend gemacht, alsdann bringt man das Blei hinein und wenn dieses geschmolzen ist auch die Silberprobe. Kupfer und Blei oxydiren sich und

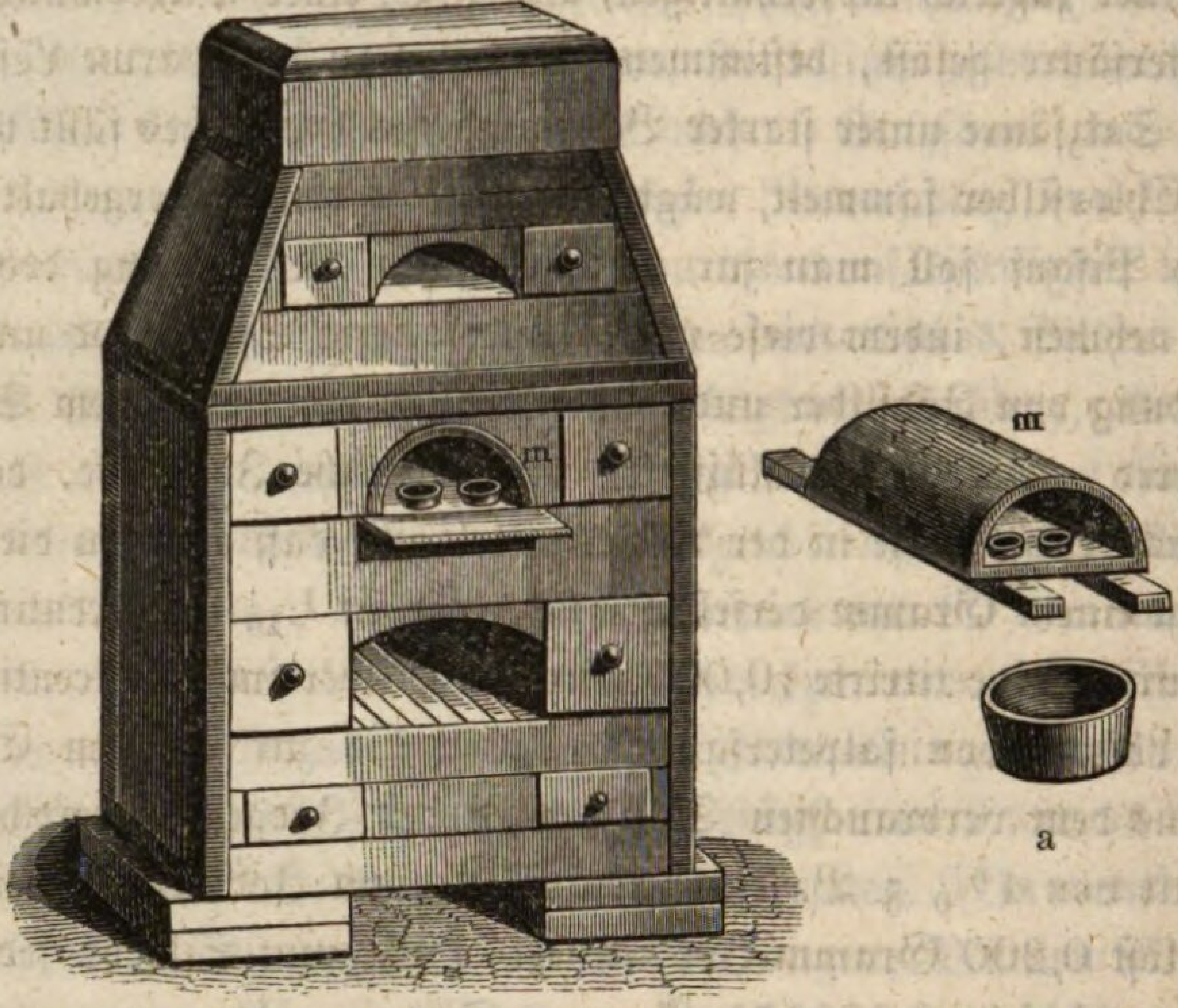


Fig. 43.

ziehen sich in die poröse Masse der Kapelle. Wenn die Oberfläche des geschmolzenen Silbers oxydfrei erscheint, so ist das Abtreiben beendigt. Nach dem Erkalten wird das Silberkorn gewogen und daraus der Feingehalt der Legirung berechnet. Man stellt zwei Proben an, die, wenn sie Gültigkeit haben sollen, bis auf $1/_{1152}$ übereinstimmen müssen.

Bei der Kupellation ist ein Verlust unvermeidlich und es wird daher durch dieselbe der Gehalt geringer gefunden, als er in der Wirklichkeit ist. Der Verlust ist verschieden nach dem Feingehalt der Legirung, nach der Beschaffenheit des Ofens, sowie nach andern Umständen und jeder Probirer muß ihn für die Art und Weise, wie er arbeitet, ermitteln und den gefundenen Feingehalt darnach corrigiren, weshalb man bestimmte Correctionstabellen angenommen hat. So z. B., hat man bei 1000 wirklichem Feingehalt 989,97 gefundenen Feingehalt, also eine Differenz von 1,03; bei 900 Fg., 896,00 g. F., also 4,00 Df.; bei 5,00 Fg. 495,32 g. F.; 4,86 Df.; bei

100 Fg. 99,12 g. F., also 0,88 Df. anzunehmen Eine weitere Correctionstabelle möchte überflüssig sein, da die Methode des Abtreibens als eine nur annähernde, durch die Proben auf nassem Wege verdrängt worden ist*).

Die Probe auf nassem Wege, oder analytische Methode zur Prüfung einer Silberlegirung ist die gewöhnliche. Sie läßt sich leichter ausführen, als die eben angegebene und ist bis auf $^1/_{2000} = ^1/_{20}\%$ genau, sie beruht auf der Eigenschaft des Kochsalzes, das Silber aus seiner Lösung als Chlorsilber niederzuschlagen. Denn wenn man weiß, daß 5,4274 Gramm Kochsalz genau 1 Gramm Silber aus der Lösung fällen, so kann man sich der bei der Chlorimetrie und Alkalimessung beschriebenen Apparate bedienen, um einen Schluß auf den Gehalt der aufgelösten Legirung zu ziehen.

Die Kochsalzlösung wird für diesen Zweck so verdünnt, daß 100 Cubikcentimeter derselben genau 1 Gramm reines Silber ausfällen; man löst nun 1 Gramm der zu prüfenden Legirung in 5—6 Gramm reiner Salpetersäure und tröpfelt zu dieser Lösung so lange von der in der Maßröhre befindlichen Kochsalzlösung, bis keine Fällung mehr hervorgebracht wird. Nach jedem Zusatz hat man tüchtig zu schütteln, damit sich das Chlorsilber zu größeren Flocken vereinige, zu Boden sinke und die Flüssigkeit sich vollkommen kläre. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Kochsalzlösung zeigt den Procentgehalt der Legirung von Silber an. Sind z. B. 90 Cubikcentimeter verbraucht worden, so beträgt der Feingehalt 90% oder $^{900}/_{1000}$ d. h. 14 Loth $7^2/_{10}$ Grän $\frac{900.288}{1000.18}$. Angenommen es sei z. B. der Gehalt einer Silbermünze zu bestimmen, welche gesetzlich wenigstens $^{897}/_{1000}$ Silber enthalten soll, man vermuthet sie aber nur zu $^{896}/_{1000}$; 1,116 Grm. Legirung von letzterm Gehalt würde 1 Gr. Silber enthalten (1000:896 = 1,116:1,00. Man wägt nun sehr genau 1,116 der Legirung ab, löst dieselbe in der oben angegebenen reinen Menge Salpetersäure von 22° auf und gießt dann in die Flasche 100 Cubikcentimeter der Kochsalzlösung, es muß daher, wenn der Gehalt wirklich $^{896}/_{1000}$ war, das Silber vollständig gefällt werden und die Flüssigkeit keinen Ueberschuß an Kochsalz enthalten; ist der Gehalt größer, so bleibt noch Silber in der Flüssigkeit, ist er geringer, so wurde das Silber vollständig niedergeschlagen, aber die Flüssigkeit enthält überschüssiges Koch=

---

*) Anmerkung. Wie schon früher erwähnt worden, pflegt der Gehalt an Silber entweder in Loth oder Grän oder in Tausendteln ausgedrückt zu werden; je nachdem die eine oder die andere Gehaltsangabe an einem Orte üblich ist, bedient man sich zum Abwägen der Probe entweder eines Gewichts, dessen Einheit die Probirmark = $^1/_{16}$ Loth ist, oder aber des Grammgewichts. Die Probirmark ist in 16 Loth und jedes Loth in 18 Grän getheilt, so daß also die Probirmark 288 Grän hat.

salz; um nun zu ermitteln, welcher Fall stattfindet, gießt man 1 Kubikcentimeter zehnfach verdünnter Salzlösung hinein, welche $^1/_{1000}$ Theil niederschlagen kann. Bleibt noch ein Niederschlag in der Flüssigkeit zurück, so bildet sich eine weiße Wolke und man fährt dann fort, bis zur vollständigen Klärung der Flüssigkeit, um noch weitere K.-C. derselben Lösung hinzuzusetzen. Angenommen, man hätte deren 5 hinzugesetzt und der sechste hätte die Durchsichtigkeit nicht verändert, so läßt sich daraus schließen, daß nach der Fällung von 1 Grm. Feinsilber durch den K.-C. der Normalsalzlösung die Flüssigkeit noch wenigstens $^4/_{1000}$ enthielt. Da der fünfte K.-C. der zehnfach verdünnten Salzlösung eine Trübung hervorgebracht hat, während der sechste keine mehr gab, so ist klar, daß die Flüssigkeit nicht mehr als 5000 Theile Silber enthielt, und indem man $4^1/_2$ Tausendtheile annimmt, ist man sicher, den Gehalt an Silber bis auf $^1/_2$ Tausendtheil genau zu haben. Der wirkliche Gehalt der Legirung ist also $896 + 4^1/_2$ d. h. $900^1/_2$ Tausendtheile. Brachte schon der erste K.-C. der zehnfach verdünnten Salzlösung in der Silberauflösung, welche schon mit dem K.-C. Normalsalzlösung versetzt wurde, keinen neuen Niederschlag wieder hervor, so beträgt offenbar der Gehalt der Legirung nicht über $^{896}/_{1000}$ und schon deshalb mußte dieselbe verworfen werden. Um nun zu ermitteln, wie viel geringer der Gehalt ist, giebt man zuerst 1 K.-C. zehnfach verdünnter Silberlösung hinzu, um den K.-C. der verdünnten Salzlösung zu neutralisiren, d. h. zu fällen und unwirksam zu machen, und klärt die Flüssigkeit durch Schütteln. Hierauf setzt man wieder 1 K.-C. der zehnfach verdünnten Silberlösung hinzu und fährt damit fort, bis die Flüssigkeit nicht mehr getrübt wird. Nimmt man nun an, der dritte K.-C. sei nicht mehr gänzlich zersetzt worden, sondern nur zur Hälfte, so daß also $2^1/_2$ K.-C. der zehnfach verdünnten Silberlösung ausreichen, so hat man $2^1/_2$ Tausendtheile von dem zu $^{896}/_{1000}$ angenommenen Gehalt der Legirung abzusetzen und diese Legirung hatte mithin einen Gehalt von $893^1/_2$ Tausendtheilen.

In den Münzanstalten hat man täglich eine große Anzahl solcher Proben zu machen und man hat daher für diesen Zweck besondere Apparate, mit deren Hülfe schnell und vollkommen regelmäßig die Proben ausgeführt werden können. Für diejenigen Fälle, in welchen die Silberproben, durch Abtreiben und auf maßanalytischem Wege nicht zulässig sind, wie z. B. bei geprägtem Gelde, kann man sich der sogenannten hydrostatischen Probe bedienen, nach welcher durch alleinige Bestimmung des spec. Gew. einer Kupfersilberlegirung der Feingehalt angegeben wird. Da Kupfer und Silber beim Legiren sich ausdehnen, eine Legirung aber um so dichter wird, je mehr sie dem mechanischen Druck unterworfen war, so ist diese Probe ausschließlich für geprägtes Silber anwendbar. Bei diesem weichen die berechneten Resultate

von der Probe durch Kupellation selten mehr als um 3 Grän ab. Die empirische Regel der Bestimmung des Silbers nach der hydrostatischen Methode ist folgende: Man subtrahirt von dem gefundenen spec. Gew. der Legirung die Zahl 8,814 hängt dem Reste zwei Nullen an und dividirt diese Zahl, die jetzt als Ganze gilt, durch 579; der Quotient giebt den Feingehalt in Gränen an. Es sei z. B. das spec. Gew. der Legirung: = 10,076, so ist der Feingehalt derselben = 216 Grän oder 12 Loth, denn: 10,076 — 8,814 = 1,251 und $\frac{125100}{579} = 216$ *)

Verbindungen des Silbers mit Schwefel, Chlor, Brom und Jod.

Schwefelsilber (AgS; in 100 Thl. 87,09 Silber und 12,91 Schwefel) findet sich in der Natur als Silberglanz und in Verbindung mit andern Schwefelmetallen. Es ist von grauer Farbe, metallglänzend ꝛc. (siehe Silbererze) und läßt sich durch directes Zusammenschmelzen von Schwefel mit Silber darstellen, durch Fällen einer Silbersalzlösung mittelst Schwefelwasserstoff erhalten. Das durch Zusammenschmelzen gewonnene ist schwarz, weich, krystallinisch, leichter schmelzbar als Silber. — Silber hat eine große Verwandtschaft zu dem Schwefel, wird durch die geringste Menge von Schwefelwasserstoffgas blind; daher läuft Silberzeug an, wenn in dessen Nähe durch Verbrennen von Steinkohlen oder aus Cloaken sich Schwefelwasserstoffgas entwickelt.

Die Anwendung des künstlich durch Zusammenschmelzen erhaltenen Schwefelsilbers bezieht sich auf die Darstellung des sogenannten Niello. Diese schwarze Masse wird aus 2 Silber, 1 Kupfer, $^1/_2$ Blei und Schwefel zusammengeschmolzen oder aus 1 Silber, 2 Kupfer, 3 Blei, indem man dieses geschmolzene Gemenge in einen Tiegel gießt, in welchem sich Schwefel befindet, sie wird für Silberwaaren benutzt, welche schwarze Zeichnungen auf weißem Grunde zeigen. Man gravirt oder presst die Zeichnungen in das Silber, füllt die Vertiefungen mit der Masse aus, schmelzt sie auf, schleift und polirt und erhält so die niellirten Arbeiten.

Chlorsilber (Silberchlorid), $Ag\,Cl$; in 100 Thl. 75,27 Silber 24,73 Chlor findet sich in der Natur als Hornsilber (siehe Silbererz). Künstlich und auf nassem Wege dargestellt erscheint es in weißen Flocken, die bei 260° zu einer gelblichen Flüssigkeit schmelzen, welche beim Erkalten zu einer hornartigen Masse erstarrt und sich mit dem Messer schneiden läßt, woher der Name Hornsilber rührt. In frisch gefälltem Zustande wird es am Lichte grauviolett geschwärzt, indem sich etwas Chlor entbindet und dadurch fein-

*) Anmerkung. Von dem Affinirungsprozeß oder dem Verfahren, mit Kupfer und Gold legirtes Silber zu scheiden, wird beim Golde die Rede sein.

zertheiltes Silber frei wird. In Wasser ist es vollständig unlöslich, in Ammoniak und unterschwefligsauren Alkalien leicht löslich, in Salzsäure und Kochsalzlösung etwas löslich. Kohlensaure Alkalien oder Kalk reduciren, geschmolzen damit, metallisches Silber. Man stellt das Chlorsilber, durch Fällen eines Silberoxydsalzes mit Salzsäure oder Kochsalzlösung dar, sammelt den weißen, käsigen Niederschlag auf einem Filter und trocknet denselben, vor dem Lichte geschützt.

Anwendung.

Man benutzt das Chlorsilber zur Darstellung von reinem Silber, in der chemischen Analyse, zur Versilberung und in Folge seiner Eigenschaft durch Einwirkung des Sonnenlichts allmählig in Metall und Chlor zerlegt zu werden, zur Anfertigung von Lichtbildern; zu diesem letzteren Zwecke werden auch in Folge einer gleichen Eigenschaft, die beiden nachstehenden Verbindungen, das Jod- und Bromsilber benutzt (siehe weiter unten „Lichtbilder, Photographie" ꝛc.) Eine gesättigte Auflösung von Chlorsilber in Ammoniakflüssigkeit dient zum Färben von Perlmutter; man läßt die Gegenstände, z. B. Knöpfe 30—60 Stunden lang in dieser Lösung, unter mehrmaliger Veränderung der Lage und legt sie dann auf Fließpapier in die Sonne; im Dunkeln erfolgt die Färbung langsamer. Man hat zum Färben schöne Stücke zum Farbenspiel aufzulegen.

Jodsilber ($Ag\,J$; in 100 Th. 46 Silber 54 Jod) findet sich selten in der Natur und wird durch Fällung einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mittelst Jodkalium als hellgelber, käsiger Niederschlag erhalten, der sich am Lichte langsam schwärzt. Derselbe unterscheidet sich vom Chlorsilber, außer seiner Farbe namentlich dadurch, daß er in Ammoniakflüssigkeit wenig gelöst wird. Ein Theil desselben soll 2560 Th. Ammoniakflüssigkeit von 0,960 spec. Gew. zur Lösung bedürfen (Anwendung siehe unter „Chlorsilber".)

Bromsilber ($Ag\,Br$; in 100 Th. 57,5 Silber und 42,5 Brom) findet sich natürlich in Mexiko und Chili und wird künstlich erhalten, indem man Silberoxydlösungen mittelst Bromcalcium fällt, wodurch ein schwachgelblicher, käsiger Niederschlag erzielt wird, der sich vom Chlorsilber im Wesentlichen, dadurch unterscheidet, daß er in verdünnter Ammoniakflüssigkeit nur in geringer Menge gelöst wird, während sich Chlorsilber darin leicht löst. (Anwendung siehe unter Chlorsilber.)

Silberoxydsalze.

Schwefelsaures Silberoxyd (AgO, SO_3; in 100 Th. 74,34 Silberoxyd und 25,66 Schwefelsäure) krystallisirt aus einer heiß bereiteten Lösung, besonders einer salpetersäurehaltigen in kleinen, glänzenden, rhombischen,

wasserfreien Krystallen, welche in Wasser schwer löslich sind. Es wird erhalten durch Erhitzen des Silbers mit concentrirter Schwefelsäure, unter Entwicklung von schwefliger Säure oder durch Zersetzen von salpetersaurem Silberoxyd mittelst schwefelsauren Kalis. Es bildet sich ferner bei der Scheidung des Silbers vom Golde und Kupfer, in welchen Fällen ein Ueberschuß an Säure vorhanden sein muß, um es löslich zu machen; man zersetzt es dann mit Kupfer um das Silber metallisch zu gewinnen. (Siehe Affinirung unter „Gold“).

Schwefligsaures Silberoxyd (AgO, SO_2) wird erhalten, indem man in eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, wässerige, schweflige Säure hineinleitet; der dadurch gefällte weiße, dem Chlorsilber ähnliche Niederschlag färbt sich im Lichte dunkel, zerfällt beim Erwärmen bei 100° für sich oder in Wasser, in Silber und Schwefelsäuresalz; löst sich sehr wenig in Wasser, aber leicht in Ammoniakflüssigkeit und löslichen schwefligsauren Salzen.

Unterschwefligsaures Silberoxyd (AgO,S_2O_2) wird gewonnen, indem man salpetersaures Silberoxyd in überschüssiger Ammoniakflüssigkeit löst, diese Lösung mit einer concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron vermischt und Alkohol hinzugiebt, wodurch das Salz niederfällt, welches mit Alkohol ausgewaschen werden muß. Es schmeckt zuckersüß, ist trocken beständig, wird aber in Lösung leicht zersetzt. Es bildet mit unterschwefligsauren Salzen der Alkalien und alkalischen Erden Doppelsalze und ist fast nur in diesen gekannt.

Kohlensaures Silberoxyd (AgO, CO_2) erhält man durch Fällen der gelösten Silberoxydsalze mit kohlensauren Alkalien, als einen lichtgelben, pulverförmigen, sich am Lichte leicht schwärzenden Niederschlag. Diese drei letzteren Salze sind deshalb hier erwähnt worden, weil sie wohl zur Versilberung Anwendung finden.

Salpetersaures Silberoxyd, (AgO, NO_5; in 100 : 68 Silberoxyd 32 Salpetersäure) auch Silbersalpeter genannt; krystallisirt in farblosen, in gleichen Theilen Wasser und 4 Th. siedendem Alkohol leicht löslichen Tafeln, die am Lichte durch Reduction des Silbers geschwärzt werden. Die Lösung ist von herbem metallischen Geschmack. Sie hat ferner die Eigenschaft, organische Substanzen schwarz zu färben und die Fäulniß zu verhindern. Das Salz schmilzt bei mäßiger Hitze zu einer farblosen Flüssigkeit, welche zu einer weißen Salzmasse erstarrt. Man erhält es durch Auflösen von reinem Silber in mäßig concentrirter Salpetersäure, bis selbst beim Erwärmen keine Einwirkung mehr stattfindet; oder durch Auflösen von Silberoxyd, bis zur Sättigung in verdünnter Salpetersäure und durch Eindampfen der betreffenden Lösung. Wendet man znr Darstellung kupferhaltiges Silber an, so fällt man die salpersaure Lösung mittelst Kalilauge, wodurch kupfer-

haltiges Silberoxyd erhalten wird; man süßt dasselbe aus und digerirt es mit dem übrigen Antheil der Auflösung, wodurch das Kupferoxyd ausgefällt wird. Die filtrirte, farblose Auflösung liefert beim Verdampfen Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd. Will man das Silber des dem Kupfer beigemengten Silberoxyds gewinnen, so übergießt man dasselbe mit Salzsäure und erhält dadurch Chlorsilber. Außerdem kann man auch die Auflösung des kupferhaltigen Silbers zur Trockne verdampfen, und den trocknen Rückstand in gelinder Hitze bis zur vollständigen Zersetzung des salpetersauren Kupferoxyds schmelzen, d. h. bis die Masse ruhig ohne Entwickelung von rothen Dämpfen schmilzt, nicht mehr grünlich sondern rein schwarz ist und in Wasser aufgelöst, durch Ammoniak nicht blau gefärbt wird. Durch Behandeln mit Wasser erhält man dann eine Auflösung von reinem salpetersauren Silberoxyd, während ein Bodensatz von Kupferoxyd zurückbleibt, welches aus dem in der Hitze leichter zersetzbaren Kupferoxyd entstanden ist. Größere Mengen von kupferhaltigem, salpetersaurem Silberoxyd lassen sich weit leichter als das Kupfersalz, durch wiederholte Krystallisation reinigen. In geschmolzenem Zustande und in Form von Stängelchen gegossen, bildet das Salz den sogenannten Höllenstein der Apotheken. Das Schmelzen geschieht in einem Tiegel von Silber oder Porzellan und die geschmolzene Masse wird dann in Formen von Eisen oder Serpentinstein, am besten von versilberter Bronze oder versilbertem Messing, mit fein gepulvertem Talk ausgerieben, gegossen. — Beim Schmelzen ist sehr zu beachten, daß nicht organische Substanzen in die Masse hineinfallen.

Prüfung des salpetersauren Silberoxyds.

Das Silbersalz muß vollkommen farblos sein und ebenso der Höllenstein; beide müssen sich in Wasser leicht lösen. Ein äußerlich geschwärztes Präparat ist deshalb jedoch noch nicht zu verwerfen, weil solches durch Lichteinfluß sich leicht schwärzt. Mit Aetzammoniak versetzt, darf die Lösung nicht blau erscheinen (Kupfer). Vor dem Löthrohr darf nur metallisches Silber zurückbleiben, nicht etwa ein Rückstand, welcher Curcumapapier bräunt (Salpeter). Wird die Lösung mit reiner Salzsäure versetzt, erwärmt, das Klare von dem Niederschlage abgegossen und verdampft, so darf kein salziger Rückstand bleiben. In beiden Fällen war das Salz mit Salpeter verfälscht. Jodkalium darf nicht dunkelgelb fällen (Salpetersaures Bleioxyd).

Anwendung.

Das salpetersaure Silberoxyd dient als chemisches Erkennungsmittel der Salzsäure, des Gehalts an Chlor in Chlormetallen; zur Bereitung von Chlorsilber, zum Versilbern der Spiegel, als äußerliches Mittel in der Heil-

kunde, zum Färben der Haare, zum Aetzen in Stahl; ferner wird es in der Photographie vielfach und als chemische Zeichentinte, zum Zeichnen der Wäsche angewendet. Eine solche Zeichentinte wird in folgender Weise benutzt. Man bereitet 2 verschiedene Lösungen, die eine aus salpetersaurem Silberoxyd in Wasser, welches durch arabisches Gummi etwas zähflüssig gemacht worden ist, die andere enthält wasserfreies kohlensaures Natron gelöst, welcher man ebenfalls etwas arabisches Gummi hinzusetzt. Mit dieser letzteren wird die Leinwand getränkt und nach dem Trocknen mit der Silberauflösung beschrieben. Dem Sonnenlichte ausgesetzt, werden dann die Züge schwarz oder braun und sind unauslöschlich. Eine andere unauslöschliche Tinte, welche für die zu bezeichnende Stelle nicht grundirt zu werden braucht, ist folgende: 12 Th. salpetersaures Silberoxyd, 85 Th. Wasser, 20 arabisches Gummi, 22 Th. kohlensaures Natron, 20 Ammoniakflüssigkeit. Das trockne kohlensaure Natron wird in Wasser gelöst, der Lösung das arabische Gummi hinzugegeben und dieselbe mit der Lösung des Silbersalzes in der Ammoniakflüssigkeit vermischt. Man erwärmt und beim Siedpunkt wird die Mischung dunkel und klar. Zum Stempeln sehr geeignet ist eine Mischung aus 5 Th. salpetersaurem Silberoxyd, 12 Wasser, 5 Gummi, 7 kohlensaurem Natron, 10 Ammoniakflüssigkeit, welche eingedampft wird, bis die Flüssigkeit sehr dunkelbraun geworden ist. Eine andere Mischung besteht aus 17 salpetersaurem Silberoxyd, 85 Wasser, 20 Gummi, 22 kohlensauren Natron, 42 Ammoniakflüssigkeit, 33 Kupfervitriol. Uebrigens mag bemerkt werden, daß mit diesen Mischungen erzeugte Schrift, durch Chlorwasser oder durch eine Lösung von Cyankalium vertilgt werden kann und demnach nicht unauslöschlich ist.*)

Photographie. Ein Anhang zum Silber.

Die Photographie beruht auf Anwendung des mächtigen Einflusses des Lichtes auf Jod-, Chlor- und Bromverbindungen mit Silber. Schon die Schwärzung des Chlorsilbers wurde benutzt um Bilder der Camera obscura (dunkle Kammer) zu fixiren und man bemühte sich, die Kunst Lichtbilder darzustellen, bis es endlich Daguerre nach vielen Versuchen gelang, die sogenannten Daguerre'schen Lichtbilder zu erzeugen, später wurden von dem Engländer Talbot Lichtbilder auf Papier dargestellt und es sind in dieser Beziehung erstaunliche Fortschritte gemacht worden, so daß die sogenannte Daguerreotypie durch die Erzeugung von Lichtbildern auf Papier

*) Anmerkung. Die Verbindungen des Cyans mit dem Silber, sind unter den Cyanverbindungen in der organischen Chemie aufzusuchen.

(Talbotypie) immer mehr verdrängt wird. Es soll daher diese letztere gewöhnlich schlechtweg Photographie genannt — also Photographie in engerem Sinne — hier zunächst besprochen werden, obgleich der geschichtlichen Entwickelung zufolge, jene erstere voran gehen müßte.

Im Allgemeinen hat man bei der Darstellung der Photographie folgende Operationen auszuführen: 1) die chemische Zubereitung des Papiers, 2) das Einstellen des Papiers in die Camera obscura, 3) die Hervorrufung eines negativen Bildes, 4) das Fixiren dieses Bildes, 5) die Hervorrufung des positiven Bildes, 6) das Fixiren des positiven Bildes.

Das erforderliche Papier bildet einen besonderen Handelsartikel und muß von möglichst gleichförmigem Korne gewählt werden, das weder Stärkemehl noch Leim enthalten darf. Dem Papiere giebt man zunächst die der Camera obscura entsprechende Form und tränkt es dann mit einer Auflösung von reinem Jodkalium, in seinem 5fachen Gewicht destillirten Wassers, nebst einigen Tropfen einer concentrirten Cyankaliumlösung, indem man das Papier mit der glatten Seite auf der eben erwähnten Flüssigkeit einige Minuten lang schwimmen läßt. Hierauf nimmt man das Papier von der Flüssigkeit, trocknet es zwischen feinem Fließpapier und bringt es mit der inneren noch feuchten Seite auf die Oberfläche einer Lösung von geschmolzenem salpetersauren Silberoxyd in der zehnfachen Gewichtsmenge destillirten Wassers, welche mit $^1/_2$—1 Theil Essigsäure versetzt worden ist, und läßt es nun wieder einige Minuten lang schwimmen.

Das nun mit einander in Berührung kommende Jodkalium und salpetersaure Silberoxyd zersetzen sich gegenseitig so, daß sich Jodsilber bildet, welches nun mit einer gelben Schicht das Papier gleichmäßig überzieht. Uebrigens sind für das Präpariren des Papiers die verschiedensten Vorschriften gegeben worden. So löst man z. B. 100 Gran krystallirtes salpetersaures Silberoxyd in 12 Loth destillirtem Wasser, wäscht hiermit die eine Seite des Papiers, bezeichnet diese und läßt es trocknen, entweder in der Nähe eines Feuers, oder in einem dunklen Zimmer, wie sich denn überhaupt von selbst versteht, daß, um die frühzeitige Einwirkung des Tageslichts zu vermeiden, das Präpariren des Papiers in einem dunklen Zimmer bei Kerzenlicht geschehen muß. Sobald das Papier getrocknet ist, legt man es mit der vorher präparirten Seite auf eine Lösung von 500 Gran Jodkalium in 1 Pfd. Wasser und läßt es ungefähr 6—3 Minuten darauf liegen und trocknet es dann in der oben angegebenen Weise. Ein solches Papier hat eine schöne strohgelbe Farbe von Jodsilber und läßt sich in einem dunklen Zimmer lange aufbewahren. Soll es gebraucht werden, so präparirt man es auf folgende Weise. Man löst 100 Gran salpetersaures Silberoxyd in 4 Loth Wasser, fügt hierzu 1 Loth der stärksten Essigsäure, bereitet sich auf der andern Seite

eine concentrirte Lösung von krystallirter Gallussäure in kaltem destillirten Wasser, mischt beide Flüssigkeiten in gleichen Maßtheilen mit einander, aber zur Zeit nur in kleiner Menge, da die Mischung ohne gegenseitige Zersetzung sich nicht lange hält. Diese Mischung wird nun sorgfältig auf die Seite des Papiers aufgetragen, nach ungefähr 30 Secunden mit Wasser abgespült und leicht mit Fließpapier getrocknet. — Diese Operation verlangt die gänzliche Abwesenheit des Tageslichts.

Ferner kann man auch das Papier das eine Mal mit einer, das andere Mal mit der anderen Seite auf folgende Flüssigkeiten legen: 1 Th. salpetersaures Silberoxyd auf 30 Th. destillirtes Wasser und 25 Th. Jodkalium mit 1 Th. Bromkalium auf 560 Th. destillirtes Wasser trägt. Nach dem letzten Bade wird das Papier getrocknet und aufbewahrt und vor dem Gebrauche nochmals auf der ersten Seite mit einer Lösung von 6 Th. salpetersaurem Silberoxyd und 10 Th. krystallisirter Essigsäure in 64 Th. Wasser befeuchtet.

Nachdem man nun schon im Voraus den günstigsten Ort für das Licht gewählt hat, bringt man die Camera obscura (Siehe weiter unten) auf ihr Stativ, richtet sie mit Hülfe einer Stellschraube so dem aufzunehmenden Gegenstande gegenüber, daß derselbe auf einer hinter dem Objectiv (Samellinse) befindlichen mattgeschliffenen Glastafel rein und scharf erscheint. Alsdann nimmt man diese hinweg und bringt an deren Stelle einen mit einer Scheibe versehenen Rahmen, welcher das präparirte Papier enthält.

Das auf die eine oder andere Weise präparirte Papier wird auf eine Glastafel gelegt und in feuchtem Zustande mittelst des Rahmens in die Kammer gebracht, aber dafür Sorge getragen, daß das Papier ganz gleichmäßig auf der Glastafel anhaftet. Man läßt nun dasselbe je nach der Stärke des zerstreuten Tageslichts 5—30 Secunden in der dunklen Kammer; sobald jedoch die genügende Wirkung stattgefunden hat, wird das Objektiv (siehe Anmerkung) rasch bedeckt und das darin befindliche Bild in ein dunkles Zimmer getragen.

Obgleich hinsichtlich der chemischen Wirkungen des Lichts und der besonderen Wirkung der Camera obscura auf die Lehrbücher der Physik*) verwiesen werden muß und dieselben hier keine Erörterung finden können, so mögen doch wenigstens einige der gebräuchlichen Apparate hier erwähnt werden.

Die Camera obscura, welche von dem Neapolitaner Porta in der Mitte des 17. Jahrhunderts (1650) erfunden wurde, besteht im Wesentlichen aus einer Sam-

*) Anmerkung. Siehe hierüber auch, sowie über die zur Chemie in engster Beziehung stehenden Lehren, aus der Physik, des Verfassers schon unter „Galvanoplastik" erwähntes Werk: „Einführung in das Studium der Chemie, mit Rücksicht auf Physik und Stöchiometrie." Leipzig 1852. Renger, jetzt Berlin.

mellinse von etwas großer Brennweite, durch welche ein Bild dieser Linse gegenüberliegender Gegenstände entworfen wird. Um den Effect dieses Bildes zu heben, muß jedoch von der Fläche, auf welcher es aufgefangen wird, alles seitliche, nicht hierher gehörige Licht sorgfältig ausgeschlossen werden, d. h. es muß in einer dunklen Kammer aufgefangen werden.

Die bisher gebräuchlichste Form einer solchen dunklen Kammer stellt einen Kasten, Fig. 44 dar, an welchem sich ein Hals a q r s befindet, in welchem eine Sammellinse r s angebracht ist. Die durch die Linse in den Kasten eindringenden Strahlen werden durch einen, in einem Winkel von 45° gegen die Axe der Linse geneigten ebenen Spiegel nach oben reflectirt, so daß das Bild eines entfernten Gegenstandes bei i k auf einer matt geschliffenen Glasplatte aufgefangen werden kann; der Deckel g h dient dazu, um das fremde Licht von dem Bilde möglichst abzuhalten.

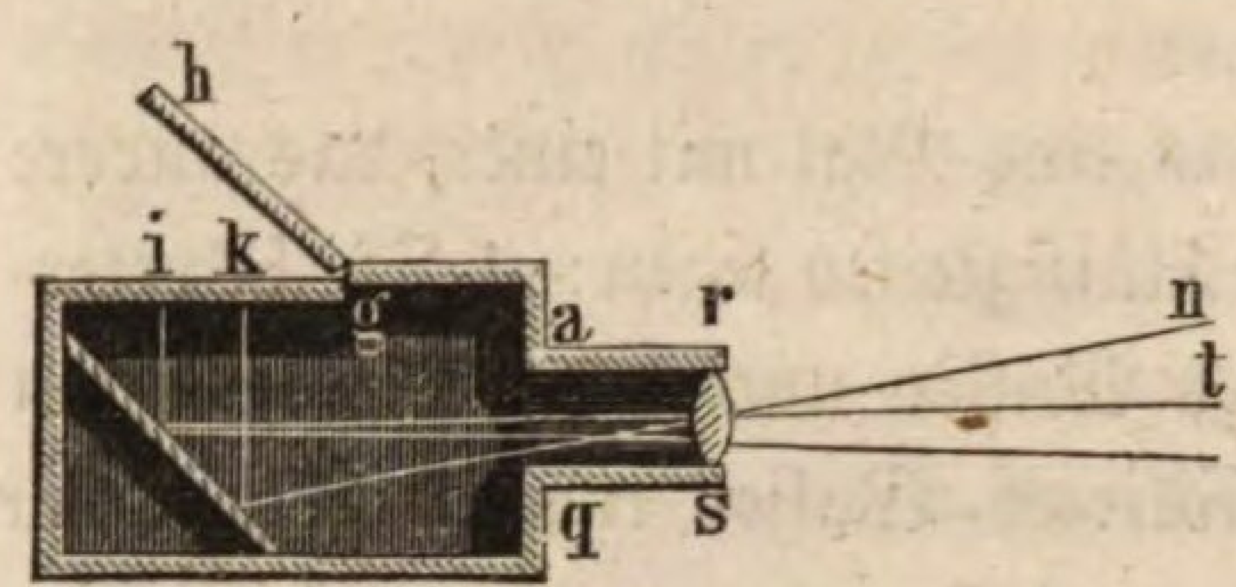


Fig. 44.

Ist die matt geschliffene Seite des Glases nach oben gekehrt, so kann man auf demselben mit Bleistift die Umrisse des in i k entstehenden Bildes nachzeichnen, und so eine naturgetreue Abzeichnung der Gegenstände erhalten. Diese Bilder lassen sich nun vermittelst der chemischen Wirkungen des Lichts auf Chlorsilber, Jodsilber 2c. fixiren, und dazu hat man besonders geeignete Apparate construirt, unter denen sich z. B. die Camera obscura von Voigtländer einen besondern Ruf erworben hat. Dieser Apparat ist in Fig. 45 im Durchschnitt abgebildet. A ist die Camera, a b das Objectiv (oder die Sammellinse), welches mittelst des Getriebes c in dem Rohre d gegen die matt geschliffene Glasplatte e vor- und rückwärts zu bewegen ist. Diese Linsenzusammenstellung besteht aus zwei von einander getrennten Gläsern, wovon das erstere, dem Objecte zugekehrt, 18‴, das zweite 19‴ freie nützliche Oeffnung hat; die Brennweite beider beträgt $5\frac{1}{2}$ Zoll. Bei größeren Apparaten ist natürlich die Größe und Brennweite der Gläser eine andere. f ist ein vor dem Objectiv angeschraubtes Rohr zur Abhaltung des seitlich einfallenden Lichtes; h der mit dem matten Glase versehene Kegel, welcher sich in die Camera ein- und ausschrauben läßt; i eine kleine Lücke in dem Rohre k, verschiebbar zur bessern Einstellung des Objectivs auf dem matten Glase; B das Stativ der Camera, bestehend aus dem Träger E E, den beiden in einander verschiebbaren Röhren m und n, (zur Erhöhung der Camera), der Klemmschraube o, (zur Festhaltung der Röhren in der erforderlichen Höhe), der Platte p mit den Stellschrauben q, (zur horizontalen Stellung der Camera obscura.)

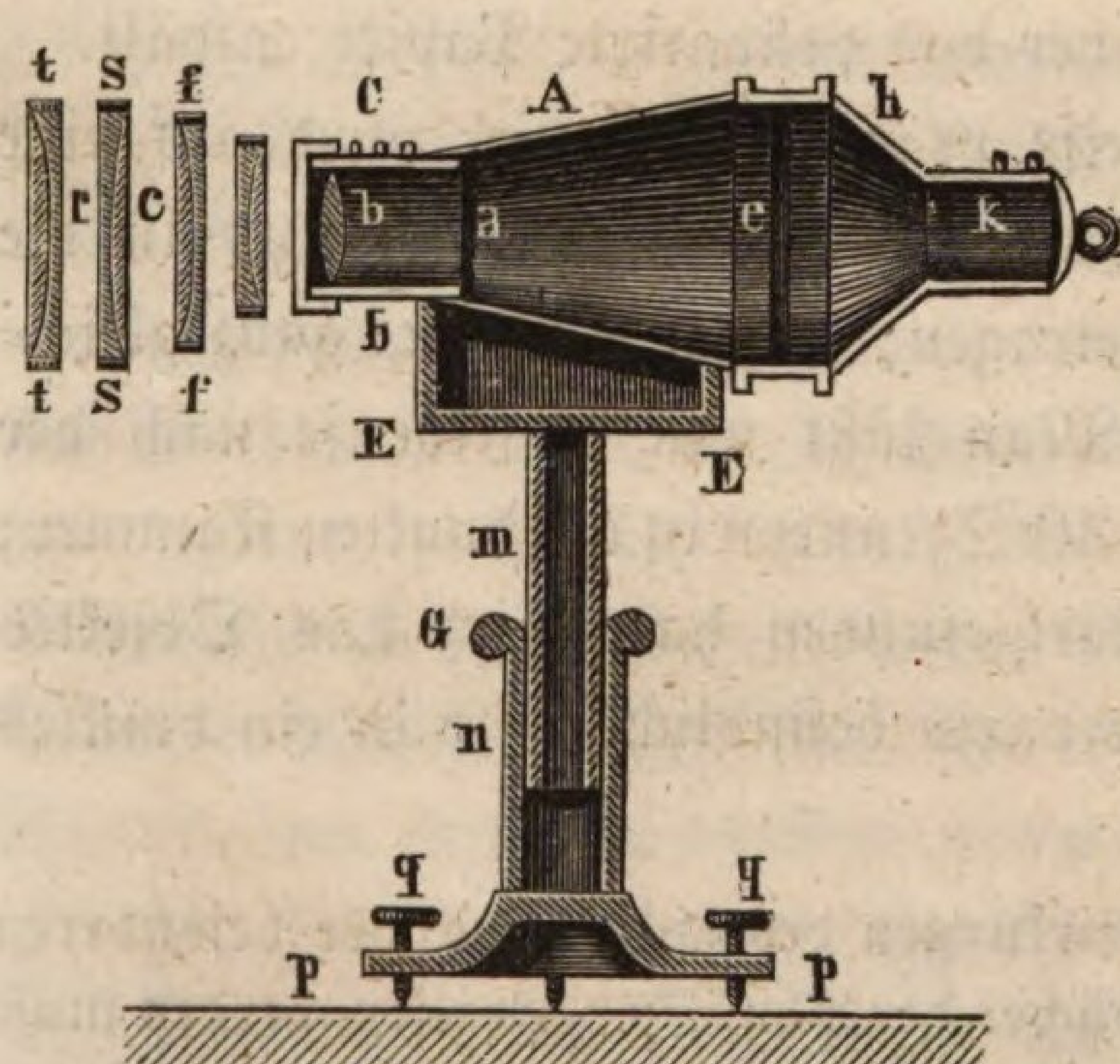


Fig. 45.

C ist eine Fassung, zur Aufnahme der präparirten Platte r bestimmt, welche letztere in den inwendig mit einem Schraubengange versehenen Ring s s gelegt, durch

Aufschrauben auf die Fassung C an dieser befestigt wird; tt, der Deckel dieser Fassung um die jodirte Platte gegen das Licht zu schützen.

Die Camera obscura nebst Stativ und allen Nebentheilen ist aus Metall gearbeitet; das Stativ G läßt sich von der Platte p zum bequemen Transport abschrauben.

Beim Gebrauch des Instruments wird die Platte p auf einen Tisch gestellt. das Stativ G in dasselbe eingeschraubt, die Camera auf den Träger E gelegt und zwar so, daß die vorspringende Fassung an der kleinen Gabel des Trägers E anliegt, damit die Camera jedes Mal die gleiche Lage erhält. Dieser Apparat läßt sich sehr bequem transportiren; auch hat man, weil er von Metall ist, die Absorption von Brom- und Jod- und Wasserdämpfen nicht zu befürchten. Unbequem ist aber, daß, wegen der runden Form der Kapsel an den jetzt gewöhnlichen viereckigen Platten, die Ecken derselben, abgeschnitten werden müssen.

Eine ältere und noch am allgemeinsten gebrauchte Einrichtung der Camera unterscheidet sich von der vorigen dadurch, daß an die Stelle des großen Messingcylinders ein viereckiger Kasten von Holz tritt. Fig. 46 zeigt einen solchen Apparat. Das Objectiv B ist an der Camera mittelst der Ringplatte a und Schrauben befestigt. In dem äußeren Kasten ist an beiden Seiten ein kleiner offener, auf der verlängerten Bodenplatte beweglicher Kasten C C C, welcher sich durch das Getriebe F vor- und rückwärts stellen läßt. In der oberen Seite desselben ist bei G ein Stück ausgeschnitten, um den Schieberrahmen, welcher den Plattenrahmen enthält, oder den Rahmen mit der matt geschliffenen Glasplatte zwischen zwei an jeder Seite der inneren Kastenfläche cccc einstellen zu können. — Der innere Kasten dient dazu, die Camera zu verlängern, was namentlich beim Aufnehmen sehr kleiner Bilder, oder bei verkleinertem Copiren größerer Portraits nothwendig ist. Der Trieb an dem Objectiv reicht hierzu lange nicht aus. Bei dem zuerst beschriebenen Apparat ist dieser Vortheil nicht gewährt, sondern es muß bei demselben, um sehr kleine Bilder zu machen, die Camera sehr weit von dem zu copirenden Gegenstande entfernt werden. Uebrigens ist die Einrichtung, welche man der Camera, nebst dem dazu gehörigen Rahmen, zur Aufnahme der Platten oder des Papiers, gegeben hat, sehr verschieden. Alle Verschiedenheiten kommen im Wesentlichen auf dasselbe zurück und dienen eigentlich nur zur Erleichterung mancher Manipulationen. Es mag nur

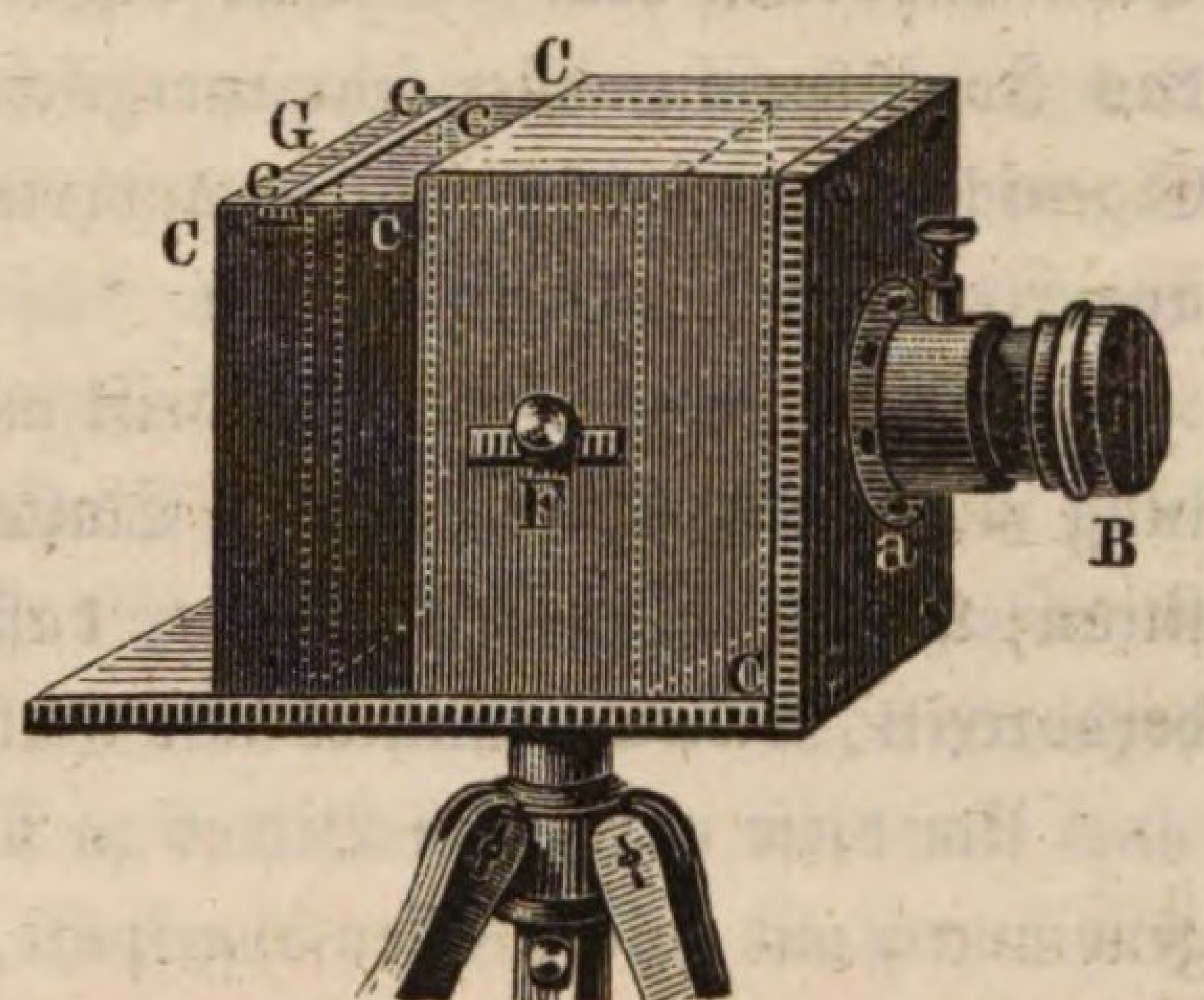


Fig. 46.

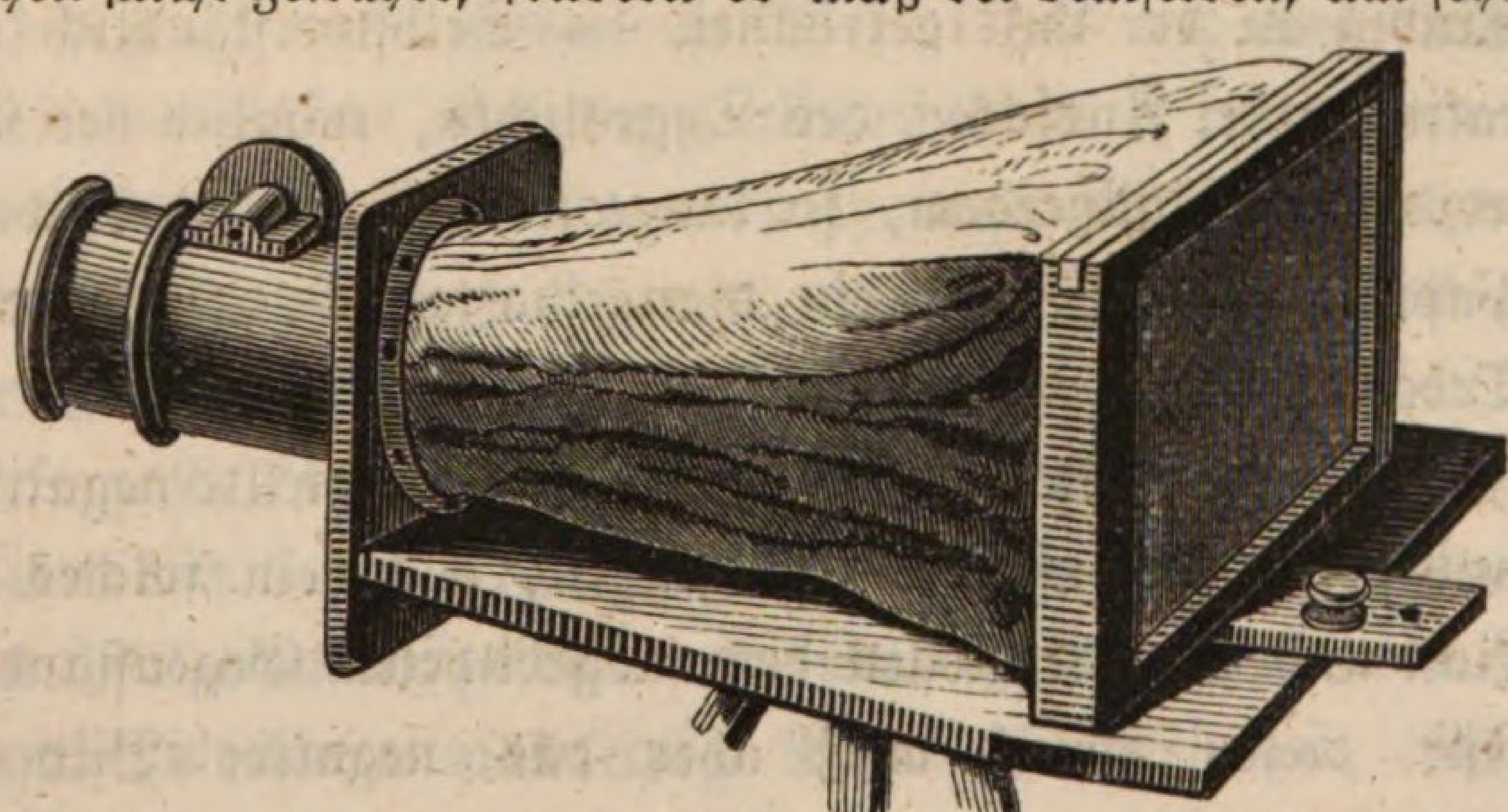


Fig. 47.

noch erwähnt werden, daß eine Camera mit einer beutelähnlichen, ausdehnbaren Vorrichtung aus Tuch oder Kautschuk, wie sie in Figur 47 gegeben ist, alle Vortheile der vorhin beschriebenen in sich vereinigt, da sich einmal das Papier oder die Platte unter jeden Winkel stellen läßt, den man zur Erzielung eines guten Brennpunktes für geeignet hält und die vertikale Beweglichkeit des Objectivs gestattet ist. Statt der beutelförmigen Camera von Tuch oder Kautschuk kann man sich auch einer andern von Pappe bedienen, welche wie ein Blasebalg gefertigt ist.

Auf dem präparirten Papier hat man nun das unsichtbare negative Bild, sowohl nach der ersten allgemein angegebenen, als auch nach der letzten speciellen Methode und es kommt nur darauf an, das Bild hervorzurufen, zu welchem Zwecke man das Papier von der Glastafel abhebt und auf eine andere, horizontale Glastafel legt, auf welcher eine gesättigte Lösung von Gallussäure ausgebreitet ist, wodurch das Hervortreten des Bildes bewirkt wird. Die hellen Partien des Gegenstandes erscheinen dann schwarz und die Schattenpartien hell. — Das Licht wirkt verändernd d. h. reducirend auf das Jodsilber in einer sehr energischen Weise und die Gallussäure hat die Eigenschaft durch das Licht verändertes Jodsilber zu reduciren, auf nicht verändertes aber nicht einzuwirken.

Die zweite gegebene Vorschrift mit 500 Gran Jodkalium ꝛc. und Behandlung mit Gallussäure vor dem Einstellen in die Kammer oder vor der Exposition, muß nach dieser bewirken, daß das Bild nach einiger Zeit von selbst hervortritt, wiewohl man es mit Gallussäure auch gleich hervorrufen kann.

Um diese negativen Bilder zu fixiren werden sie aus der Gallussäure genommen und mit Wasser abgespült, alsdann mit einer Lösung von 1 Th. Bromkalium in 40 Th. Wasser oder 100 Gran in 20 Loth Wasser oder einer Auflösung von unterschwefligsaurem Natron in 100 Th. Wasser übergossen, um das unzersetzte Jodsilber aufzulösen, so daß die hellen Theile nicht mehr gelb, sondern weiß erscheinen. Das Bild wird nun oberflächlich zwischen Fließpapier getrocknet, mit Wasser abgewaschen und schließlich vollständig an der Luft getrocknet. — Selbstverständlich müssen alle jene Operationen bei Ausschluß des Tageslichts, nämlich bei Kerzenlicht ausgeführt werden, da außerdem, so lange noch irgend Jodsilber unzersetzt auf dem Papiere sich befindet, ein mangelhaftes Bild erhalten wird. Das letzte Trocknen kann jedoch bei Tageslicht geschehen.

Das auf die angegebene Weise dargestellte negative Bild wird nun benutzt, um ein positives zu erzeugen, d. h. ein solches zu erhalten, welches Licht und Schattenstellen dem abgebildeten Gegenstande entsprechend liefert. Für diesen Zweck muß aber das negative Bild durchsichtig gemacht werden, welches man erreicht, indem man das völlig getrocknete Bild mit dünn geschabtem, weißem Wachs, Paraffin oder Wallrath überstreut, zwischen Briefpapier legt und sodann über das Papier ein nicht zu heißes Bügeleisen

gehen läßt, um die aufgestreute Fettmasse zu schmelzen und dadurch das Papier durchscheinend zu machen. Das Papier für die positiven Copien muß ein starkes gleichförmiges gut geglättetes Velinpapier sein. Die Zubereitung dieses Papiers wird in der Weise ausgeführt, daß man dasselbe in eine Auflösung von Kochsalz (1 Th. in 12 Th. oder 2 Th. in 30 Th. Wasser) legt, bis es sich gleichmäßig damit getrübt hat. Es wird alsdann zwischen Fließpapier oberflächlich gepreßt und hierauf einige Minuten auf eine Auflösung von 5 Th. salpetersaurem Silberoxyd in 30 Th. Wasser (oder 1 Th. in 8 Theilen) schwimmen gelassen, wonach wieder auf die angegebene Weise getrocknet wird, indem man nun beide Operationen, das Tränken und Trocknen wiederholt. Das so präparirte Papier kann nun zu dem erwähnten Zwecke benutzt werden. Man legt das durchscheinende negative Bild mit seiner Rückseite auf eine geschliffene Glasplatte, aber auf die Bildseite das mit Chlorsilber (welches sich durch gegenseitige Zersetzung des Kochsalzes und salpetersauren Silberoxyd gebildet hat) überzogene positive Papier, bedeckt die Rückseite desselben mit einer Glasplatte, preßt die Platten, am besten in einem sogenannten Copirrahmen, dicht zusammen und setzt das Ganze etwa $^1/_2$—1 Stunde lang dem Tageslichte aus. Hat man aber directe Sonnenstrahlen, so reichen 5—15 Minuten aus.

Nach hinreichender Einwirkung des Lichts wird man auf dem positiven Papier eine Copie des negativen Bildes erhalten und zwar mit allen etwaigen Mängeln und Fehlern des letzteren. Die Copie wird dann mit einer Auflösung von 1 Th. unterschwefligsaurem Natron, in 100 Th. Wasser, fixirt, indem man das Bild etwa $^1/_2$ Stunde, bis es überhaupt an Stärke nicht mehr zunimmt, in dieser Lösung läßt und, aus derselben herausgenommen, zwischen Fließpapier trocknet, mit destillirtem Wasser sorgfältig auswäscht und endlich vollkommen trocknet. — Der Tuschpinsel oder das sogenannte Retouchiren thun ihre guten Dienste, um solche Bilder zu verschönern.

In neuerer Zeit erzeugt man anstatt auf Papier das negative Bild meistens auf einer Collodiumschicht (siehe organische Chemie), indem man diese durch Auflösen von Schießbaumwolle in alkoholhaltigem Aether erzeugte Masse über eine Glastafel gleichmäßig ausbreitet, nachdem man dem Collodium zuvor Substanzen zugesetzt hat, welche gegen die Einwirkung des Lichts sehr empfindlich sind, so z. B. bringt man in ein Glas, welches 12 Loth faßt, 12 Gran Jodkalium und 7—8 Gran Jodsilber, sodann einige Tropfen Wasser, um gerade das Jodkalium aufzulösen und füllt endlich das Glas mit dem flüssigen Collodium. Nachdem man einige Male geschüttelt hat, läßt man die Mischung einige Tage stehen und kann sie dann zu obigem Zwecke in Gebrauch nehmen.

Um die Glasplatte mit dem flüssigen Collodium zu überziehen, muß sie

zunächst mit Ammoniak und Tripel, sodann mit Alkohol und Tripel mittelst baumwollener Ballen geputzt werden. Ist sie vollkommen rein, so gießt man dann das Collodium auf und neigt die eine Platte dann von einer Seite zur andern, bis dieselbe gleichmäßig mit dem Collodium überzogen ist, und ein vorzügliches Collodium soll zu diesem Zwecke erhalten werden, wenn man anstatt des Jodkaliums, Teträthylammoniumjodür (siehe organische Chemie) anwendet indem man hiervon 0,5—1 Th. und 9 Th. Schießbaumwolle in 30—40 Th. Alkohol von 80% und 50—60 Th. Aether auflöst.

Nachdem man das auf die eine oder andere Weise präparirte Collodium gleichmäßig auf der Glasplatte vertheilt hat, bringt man dieselbe in ein Bad von salpetersaurem Silberoxyd, welches 40 Gran dieses Salzes auf 2 Loth destillirtes Wasser enthält. Sobald sich nun die Platte mit einer gleichförmigen weißlichen Schicht überzogen hat, ist es Zeit sie herauszunehmen und in den Rahmen der Camera obscura zu bringen.

Um das negative Bild hervorzurufen, läßt man das Licht 3—4 Secunden lang einwirken. Jedoch ist die Zeit der Exposition eine sehr wechselnde und hängt von vielen Nebenumständen ab, so daß man im Allgemeinen 5 Secunden bis zu einer Minute auf einer mit Glasfenstern versehenen Terrasse 1—20 Secunden in freier Luft nöthig hat. Bei gewöhnlicher Witterung braucht man 10—15 Secunden. Ist der Himmel mit weißen Wölkchen bedeckt, so geht die Operation sehr schnell von Statten, vorausgesetzt, daß diese Wölkchen dem Lichte seinen Durchgang gestatten. Ist dagegen die Witterung neblig und der Himmel mit grauen dicken Wolken bedeckt, so geht die Operation sehr langsam voran. Hat die Exposition sehr lange gedauert, so erhält man ein Portrait von graulichem und ungleichförmigem Ton ohne alle Kräftigkeit, so daß Antlitz und Kleider von einerlei Ton sind; hat dagegen die Exposition zu kurz gedauert, so wird das Portrait mit Gegensätzen angefüllt sein. Die Augen werden z. B. ganz schwarz, ebenso die Schatten und die Lichter äußerst weiß sein ꝛc.

Nachdem das Bild exponirt worden ist, muß es mit einer Hervorrufungsflüssigkeit sogleich in einer Glasschale übergossen werden, wozu man z. B. 33 Gran Pyrogallussäure, 400 Gran Essigsäure und 34 Loth Wasser oder auch 2 Th. Pyrogallussäure, 60 Th. Essigsäure und 500 Th. Wasser wählen kann. War die Lichteinwirkung in der Camera nicht hinreichend, so giebt man zu der Flüssigkeit noch einige Tropfen einer salpetersauren Silberlösung (2 Th. salpetersaures Silberoxyd in 100 Th. Wasser.) Außerdem kann man statt der erwähnten Hervorrufungsflüssigkeit noch andere benutzen z. B. 25 Th. schwefelsaures Eisenoxydul, 50 Th. Essigsäure in 100 Th. Wasser oder auch 30 Th. schwefelsauren Eisenvitriol, 5 Th. Schwefelsäure in 200 Th. Wasser. Wendet man diese letzteren Auflösungen an, so muß

man dieselben in eine Schüssel gießen und die ganze Glastafel mit einem Male untertauchen so, daß das Lichtbild nach oben zu liegen kommt.

So wie das Bild nun auf die eine oder andere Weise hervorgerufen worden ist, oder zum Vorschein kommt, muß es schnell aus dem Bade herausgenommen, mit Wasser abgewaschen und fixirt werden, welches geschieht, indem man entweder das Bild mit einer gesättigten Lösung von unterschwefligsaurem Natron (20 Th. in 100 Th. Wasser) oder in einer Lösung von Cyankalium in Wasser (6 Th. in 100 Th.) übergießt, welche letztere besonders zu empfehlen ist. Man läßt diese Fixirungsflüssigkeit so lange auf dem Bilde, bis der bläuliche Schleier, welcher durch die Hervorrufungsflüssigkeit zurückgelassen ist, verschwindet, wäscht dann abermals mit Wasser ab und trocknet über der Lampe oder an der Luft.

Das negative Bild kann nun benutzt werden um positive Copien zu erzeugen. Dieses wird auf bereits angegebene Weise ausgeführt, mag aber hier noch einmal ausführlicher mitgetheilt werden. Man taucht ein der Größe des Originals entsprechendes Stück Papier 3—4 Secunden lang in eine Lösung von Kochsalz (1 Th.) in Wasser (12 oder 20 Th.), läßt es an einer Nadel aufgehängt trocknen und dann mit der zweiten auf einer Lösung von 1 Th. salpetersaurem Silberoxyd in 8 oder 5 Th. Wasser einige Minuten schwimmen. Nach dem Trocknen ist das Papier fertig, um das positive Portrait zu erhalten. Es wird zu dem Ende mit der Seite, welche mit salpetersaurem Silberoxyd getränkt worden ist, auf das zuvor mit der zweiten Seite nach oben, in einem viereckigen sicheren Copirrahmen eingelegte Collodiumbild gebracht wird. Nach dem Auflegen des Rahmens und Zusammenschrauben setzt man das Ganze der Einwirkung des Lichtes aus, welches je nach seiner Stärke in längerer oder kürzerer Zeit auf dem geeigneten Papier eine positive Copie erzeugen wird. Ist das Bild gehörig gekommen, so wird es aus dem Rahmen genommen und in einem Bade von unterschwefligsaurem Natron 15 Th. in 100 Th. Wasser fixirt, wozu etwa 40—45 Minuten erforderlich sind. Hierauf läßt man es 12—15 Stunden in reinem Wasser liegen und trocknet es auf gewöhnliche Weise.

Ein negatives Collodiumbild kann jedoch auch dadurch ohne Weiteres in ein positives übergeführt werden, daß man es in ein Bad von 25 Th. Cyankalium, 4 Th. salpetersaurem Silberoxyd in 100 Th. Wasser gelöst, legt, wodurch der positive Charakter sogleich hervortritt. Um direct positive Bilder auf Glas zu erzeugen, kann ich besonders folgende Vorschrift empfehlen. Das rohe Collodium (aus 150 Gran Schießbaumwolle, 20 Loth Alkohol, 1 Pfd. Aether bereitet) wird zu 28 Loth, nachdem innerhalb einiger Tage die Schießbaumwolle völlig gelöst ist, mit 4 Loth einer Lösung von Jod- und Bromammonium versetzt, das Ganze 24 Stunden stehen gelassen und

nach dem Filtriren als präparirtes Collodium über die Platte zum Gebrauch ausgebreitet.

Die Brom- und Jodammoniumlösung wird bereitet, indem man 40 Gramm Bromammonium und 100 Gramm Jodammonium jedes für sich in der Gesammtmenge von 4 Loth Weingeist auflöst und dann filtrirt. Da die beiden Präparate wohl zusammen aufgelöst werden dürfen, so theilt man am besten die Weingeistmenge in 2 Hälften, löst die Substanzen in einer jeden derselben und gießt die Lösung vor dem Filtriren zusammen.

Die mit dem so präparirten Collodium*) überzogene Glasplatte wird nun in ein Silberbad (1 Th. salpetersaures Silberoxyd in 12 Th. Wasser) eingetaucht, etwa eine halbe Stunde darin gelassen und dann in der Camera exponirt. Nach dieser Exposition übergießt man die Platte mit einer Hervorrufungsflüssigkeit, welche auf 250 Gewichttheilen Wasser 2 Th. schwefelsaures Eisenoxydul, $1^1/_2$ Th. schwefelsaures Zinkoxyd, 2 Th. Borsäure enthält; z. B. 1 Pfund Wasser 120 Gran schwefelsaures Eisenoxydul, 60—90 Gran Borsäure, 20 Gran schwefelsaures Zinkoxyd. Als Fixirungsflüssigkeit dient entweder eine Lösung von 4 Loth unterschwefligsaurem Natron in 16 Loth Wasser oder eine Lösung von 6 Th. Cyankalium in 100 Th. Wasser.

Positive Collodiumbilder lassen sich dann in sehr kräftige negative verwandeln, wenn man das durch unterschwefligsaures Natron oder Cyankalium fixirte positive Bild durch Uebergießen mit einer Lösung von Quecksilberchlorid (Sublimat) weiß macht, mit Wasser abwäscht und sogleich eine wässerige Lösung von Schwefelammonium darauf gießt. Das Bild verwandelt sich dadurch augenblicklich in ein negatives, mit tiefem Schatten und kann zur Darstellung sehr schöner positiver dienen. Von den vielen praktischen Vorschriften mögen als besondere noch folgende erwähnt werden.

Nach Godard nimmt man zur Bereitung der Schießbaumwolle 150 Gramm rectificirte Schwefelsäure, 90 Gramm Salpeter, 5 Gramm Baumwolle; zur Bereitung des Collodiums 6 Gramm Schießbaumwolle, 3 Gramm Jodammonium, 100 Gramm 40grädigen Alkohol, 100 Gramm rectificirten Aether; zum Silberbad 20 Gramm salpetersaures Silberoxyd, 200 Gramm destillirtes Wasser; zur Hervorrufungsflüssigkeit 100 Gramm Eisenvitriol, 15 Gramm Eisessig, 500 Gramm Regenwasser, nebst einem Zusatz von 8—10 Tropfen des Silberbades, oder: 20 Gramm Eisessigsäure, 1 Gramm Brenzgallussäure, 300 Gramm destillirtes Wasser; zum Fixiren 80 Gramm unterschwefligsaures Natron, 300 Gramm destillirtes Wasser, oder: 12 Gramm Cyankalium und 300 Gramm destillirtes Wasser.

---

*) Anmerkung. Die Empfindlichkeit der reinen Jodcollodiumlösung wird durch einen Zusatz von Jodkadmium sehr erhöht.

Zur Herstellung kräftiger negativer Bilder auf Glas nimmt man nach Berry für Bereitung des Collodiums 25 Centigramm Bromcalcium in $7^1/_{10}$ Gramm Alkohol gelöst, $21^3/_{10}$ Gramm Aether, und Schießbaumwolle, soviel zur Consistenz hinreicht; zur Bereitung des Silberbades $3^{87}/_{190}$ Gramm salpetersaures Silberoxyd, $28^4/_{10}$ Gramm destillirtes Wasser, oder statt dieser auch: 3 Theile mit Jodkalium gesättigten Alkohols, 5 Th. Aether und Baumwolle, so viel genügt; ferner zum Silberbade 2 Gramm salpetersaures Silberoxyd und $28^4/_{10}$ Gramm Wasser; zur Hervorrufungsflüssigkeit 12 Centigramm Brenzgallussäure, 20 Tropfen Weinessig, $3^1/_2$ Gramm Weingeist, $28^4/_{10}$ Gramm Wasser.

Nach Krester bereitet man zur Darstellung directer positiver Glasbilder das Collodium aus 6—7 Gran Schießbaumwolle und 5 Theilen Aether mit 2 Th. Alkohol, für jede Unze des letzteren. Das jodirte Collodium bereitet man entweder 1) aus einer gesättigten alkoholischen Jodkadmiumlösung (1 Unze), einer ebensolchen Bromzinklösung ($2^1/_2$ Drachmen), desgl. Chlorcalciumlösung (3 Gran). Von dieser Mischung sind auf eine Unze Collodium 35—40 Tropfen zu nehmen: oder 2) aus einer gesättigten alkoholischen Jodzinklösung (1 Unze), desgl. Bromcalciumlösung 2 Drachmen, Chlorcalciumlösung 2 Gran. Sobald diese Mischung gelblich ist, giebt man 1—2 Tropfen Ammoniak hinzu und mischt 38—40 Tropfen der klaren Flüssigkeit mit 1 Unze Collodium. Zum Silberbade nimmt man 1 Unze salpetersaures Silberoxyd in 12 Unzen destillirten Wassers und exponirt 2—10 Secunden. Als Hervorrufungsflüssigkeit dient folgende: 100 Gran Eisenvitriol, 60 Gran Borsäure, 30 Gran Alkohol und 20 Unzen destillirtes Wasser. Nach dem Abwaschen wird mittelst einer gesättigten Lösung von unterschweflig-saurem Natron fixirt.

Nach Claudet nimmt man zum Photographiren 1) Schießbaumwolle, welche aus 46 Gramm Salpeter, 35 Gramm Schwefelsäure, $2^1/_2$ Gramm Baumwolle; 2) Collodium, welches aus $^9/_{20}$ Gramm Schießbaumwolle, 31 Gramm rectificirten Aether, $7^4/_5$ Gramm Alkohol bereitet würde; 3) photographisches Collodium: $^1/_4$ Gramm Jodkalium, $7^1/_{10}$ Gramm Alkohol von 36°, $21^3/_{10}$ Gramm Collodium, 10 Tropfen Jodbromsilber. — Die Entwickelung wird mit Brenzgallussäure, die Fixirung mit Cyankalium ausgeführt.

Nach Alexius von Buda nimmt man zur Bereitung des Collodiums 3 Unzen Rohcollodium, $2^1/_2$ Unzen absoluten Alkohol, $2^1/_2$ Unzen Aether und mischt dazu 1 Loth von einer Mischung, welche bereitet worden ist, indem man in 2 Unzen Alkohol in der Wärme Bromkalium bis zur Sättigung auf der andern Seite in $1^1/_2$ Unze Alkohol, 180 Gran Jodammonium löst, und beide Lösungen vermischt. Für negative Glasbilder nimmt man zweckmäßig

auf jedes Collodium 1 Lth. einer Lösung aus 20 Gran Bromkalium, 15 Gran Fluorammonium, 20 Gran Jodammonium und 1 Unze 33grädigen Alkohol. Die Hervorrufung geschieht mit einer Lösung von 3 Gran Brenzgallussäure, 2 Drachmen Eisessig in 2 Unzen destillirtem Wasser; die Fixirung mit 3 Unzen schwefligsaurem Natron in 16 Unzen Flußwasser.

Zu erwähnen ist ferner, daß man auch Photographien darstellt, bei denen unter Anwendung von bernsteinsaurem, benzeosaurem oder arsensaurem Silberoxyd Bilder hervorgerufen werden, so wie man denn auch solche darstellt, bei denen das Papier mit einer Lösung von Kupfervitriol und zweifachchromsaurem Kali präparirt worden ist. Ferner hat man auch Pflanzensäfte wie Rosen- und Veilchensaft, weingeistige Lösungen von Harzen für die Photographie benutzt. Wiewohl diese sehr unbeständige Bilder liefern. Für die Lithographie ist die Photographie auf Stein von Interesse, indem man auf lithographischen Steinen durch Einwirkung des Lichts in der Camera obscura Bilder zu erzeugen. So lassen sich z. B. architektonische Gegenstände auf folgende Weise aufnehmen und vervielfältigen. Es wird ein nicht zu schwerer Stein gewählt, mit einer schwachen aber möglichst neutralen Lösung von oxalsaurem Eisenoxyd getränkt. Dieser Stein wird in feuchtem aber nicht nassem Zustande in der Camera exponirt und hierauf mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak übergossen, wodurch das Bild erst recht kräftig hervortritt und auch gleich fixirt wird. Durch Waschen mit Wasser spült man dann alle löslichen Salze hinweg.

Um nun das erhaltene Bild durch die Presse zu vervielfältigen, darf der Stein nur da, wo die Zeichnung ist, die Druckfarbe annehmen, alle anderen Theile aber müssen rein bleiben, und dieses erreicht man durch Aetzen mit, einer Säure, wozu vorzugsweise stark verdünnte Oxalsäure am geeignetsten ist, indem man hiermit den Stein übergießt und übrigens ganz so verfährt, wie es bei gewöhnlichen lithographischen Zeichnungen üblich ist.

Die in neuerer Zeit immer mehr in den Hintergrund tretende Daguerreotypie bedarf zu ihrer Ausführung einer mit Silber plattirten Kupferplatte als Hauptmaterial, welche, nachdem sie mit fein gepulvertem Bimsstein, Tripel oder englischem Roth (fein zerriebenem Eisenoxyd) mit etwas Olivenöl angefeuchtet, polirt und hierauf mit Baumwolle nebst einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure abgerieben worden ist, jodirt wird. Dieses Jodiren wird in einem viereckigen Kasten vorgenommen, in welchem sich ein nach unten verjüngender Einsatz befindet, auf dessen Boden Jod in einer Schale steht, welche mit einem Gazedeckel, der die gleichmäßige Verbreitung der Joddämpfe bezweckt, bedeckt ist. Die Platte wird so in den Einsatz eingelegt, daß die plattirte Fläche nach unten gekehrt ist. Man läßt dann die Joddämpfe so lange einwirken, bis die Platte einen goldgelben Anflug hat,

ein Zeitpunkt der wohl zu beachten ist und nicht überschritten werden darf. Anstatt des Jods wendet man auch Chlorjod und Bromjod, in Wasser aufgelöst, oder eine vorläufige Jodirung und nachherige Einwirkung bromhaltiger Wasserdämpfe auf die jodirte Platte, an. Häufig benutzt man auch Jod und darauf Bromkalk, indem man die jodirte Platte über eine Schale mit Bromkalk bringt, wozu, je nach der Temperatur und Güte des Bromkalks, 10—25 Secunden erforderlich sind. Ob übrigens die hinlängliche Zeit gewählt worden war, erkennt man erst dann, wenn das Bild an dem Lichte entwickelt und fixirt ist. War die richtige Zeit getroffen, so muß die Platte nach dem Fixiren eine sehr milde rosenrothe Farbe bieten.

Ist die Platte jodirt oder auch bromirt, so wird sie in die Camera eingestellt und darin, um das Portrait zu empfangen, exponirt, wozu gewöhnlich 5—10 Secunden (während welcher Zeit ein lebendes Bild sich unbeweglich erhalten muß) ausreichend sind; jedoch hängt die Dauer der Exposition sehr von der Stärke der Beleuchtung ab und muß durch die Erfahrung ermittelt werden, es können dazu je nach Umständen 30 Secunden erforderlich sein.

Nach der Exposition bringt man die Platte, um das Bild zu fixiren, in einen viereckigen Kasten, auf dessen Boden ein eisernes Gefäß mit Quecksilber sich befindet, welches letztere man durch eine darunter gestellte Weingeistlampe auf 65—70° erhitzt. Durch ein gelbgefärbtes Fensterchen, welches in dem Kasten angebracht ist, überzeugt man sich von dem Gelingen des Versuchs.

Die Exposition im Quecksilberkasten darf höchstens 2—3 Minuten dauern. Die Menge des Quecksilbers richtet sich nach der Größe der Platte.

Ist das Bild gut gekommen, so muß man es in ein Bad von unterschwefligsaurem Natron (50 Gramm in $^1/_2$ Liter Wasser) eintauchen und zwar so lange darin lassen, als die gelbe Farbe der Platte verschwunden ist, d. h. der Jodüberzug, welcher nicht vom Lichte zersetzt wurde, entfernt ist, worauf mit Wasser abgespült wird. Soll das Bild vergoldet werden, so löst man 1 Th. Goldchlorid in 500 Th. Wasser und mischt diese Lösung mit einer andern Lösung von 3 Th. unterschwefligsaurem Natron in 500 Th. Wasser, tröpfelt von dieser Flüssigkeit so viel auf die Platte, als sich darauf ohne abzufließen erhalten kann, und erhitzt sodann die Platte, ohne daß jedoch die Flüssigkeit darauf in's Sieden geräth. Man spült mit Wasser ab und trocknet die Platte.

Vor Allem ist bei der Herstellung von Lichtbildern jeder Art, außer auf die übrigen durch die Uebung zu erlernenden Handgriffe und Vorsichtssichtsmaßregeln, darauf zu achten, daß die chemischen Hülfsmittel durchaus rein sind, weßhalb diese aus einer guten chemischen Fabrik bezogen, oder noch besser vor dem Gebrauche auf ihre Reinheit geprüft werden müssen.

Ferner muß man sich jedes Mal, ehe die präparirte für die Aufnahme eines Bildes bestimmte Platte in die Camera gebracht wird, durch die hinter dem Objectiv befindliche mattgeschliffene Glasplatte überzeugen, ob diese den aufzunehmenden Gegenstand gehörig scharf giebt; ehe dieses nicht erreicht ist, darf das für die Aufnahme des Gegenstandes bestimmte Papier auf eine Glastafel, die Collodium- oder jodirte Platte in einen Rahmen gelegt, nicht in die Camera eingestellt und nur mit der mattgeschliffenen Glastafel vertauscht werden, übrigens muß die Praxis das Beste thun und ist ein Weiteres hierbei in Büchern zu suchen, welche nur diesem Gegenstande speciell gewidmet sind.

Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Ruthenium, Osmium.

Unter den hier aufgeführten 6 seltenen Metallen, die in vorliegendem Werke nur eine kurze Besprechung finden können, spielt das Platin die Hauptrolle. Die übrigen 5 sind von untergeordnetem Interesse, bilden aber die steten Begleiter des Platins.

Das Platin hat seinen Namen von dem spanischen Worte „Plata", welches Silber bedeutet, zufolge seiner silberweißen Farbe erhalten. Es wurde bis jetzt nur gediegen, in Verbindung mit etwas Gold, Kupfer, Eisen, und den obengenannten 5 Metallen in dem sogenannten Platinerz gefunden. In diesem Zustande kommt es als Platinerz, oder rohes Platin in den Handel und zwar in abgerundeten Körnern, bisweilen in großen stumpfeckigen Massen, äußerlich bald glatt, bald porös, bald grau, stahlgrau ins Zinnweiße und Bleigraue, mit einem spec. Gew. von 17,5—19,0.

Ueber die Zusammensetzung des rohen Platinerzes sind viele Analysen angestellt worden, deren einige hier angeführt werden mögen.

	Nr. I.	Nr. II.	Nr. III.	Nr. IV.
Platin	84,30	73,58	86,16	57,750
Iridium	1,46	2,35	1,09	3,100
Rhodium	3,46	1,15	2,16	2,450
Palladium	1,06	0,30	0,35	0,250
Eisen	5,31	12,98	8,03	6,790
Kupfer	0,74	5,20	0,40	0,200
Osmium-Iridium	—	2,36	1,91	27,650
Osmium	1,03	—	0,97	0,816

Nr. I Zusammensetzung des Platinerzes von Barbacas. Nr. II Magnetisches Platin von Nischne-Tagilsk. Nr. III Von Choco in Brasilien. Nr. IV Aus Californien.

Das Platinerz findet sich überhaupt in aufgeschwemmtem Laude vorzugs-

weise in Columbia, Mexiko, im Schuttlande Choco und Minas Geraes in Brasilien, auf St. Domingo und am Ural, namentlich am östlichen Abhange desselben, wo man schon Massen von 18—21 Pfd. Gewicht gefunden hat. Das größte, bei Cudotto im Südamerika gefundene Stück wiegt etwas über 150 Pfd. Am östlichen Abhange des Uralgebirges wurde es erst im Jahre 1822 gefunden und die Lagerstätte desselben soll dort der Serpentin sein. Das Platin ist sehr verbreitet; es begleitet häufig das gediegene Gold, findet sich nach neueren Untersuchungen in allem im Handel vorkommenden Silber. In der Mitte des vorigen Jahrhunderts wurde es in mehren Flüssen Amerikas von Spaniern aufgefunden und von diesen für Silber gehalten. 1752 wurde es durch den Münzdirector Scheffer zu Stockholm als ein eigenthümliches Metall erkannt.

Die jährliche Ausbeute an Platin soll 4300—4600 Pfd. betragen, wovon auf den Ural 3800—4000 Pfd., auf Columbia und Brasilien 600 Pfd. kommen.

Ein Platin-Eisen von stahlgrauer Farbe und 14,67—15,79 spec. Gew. findet sich mit gediegenem Golde in Sibirien. Es besteht aus 86,33 Eisen, 18,15 Platin 0,48, Kieselerde 4,50 unauflöslichen Theilen.

Platin-Iridium in kleinen rundlichen Körnern von 16,94 spec. Gew. und silberweißer Farbe findet sich mit Platin in Brasilien. Es besteht aus 55,45 Platin, 27,79 Iridium, 6,86 Rhodium, 4,14 Eisen, 3,03 Kupfer, 0,49 Palladium.

Das Palladium wurde bis jetzt nur gediegen, theils rein, theils in Verbindung mit Platin und Gold gefunden und erst im Jahre 1803 entdeckt.

Das gediegene Palladium findet sich in sehr kleinen Oktaëdern, häufiger in kleinen losen Körnern, silberweiß in's Stahlgraue, von 11,5—11,8 spec. Gew., mit etwas Iridium und Platin im aufgeschwemmten Lande Brasiliens und des Urals. In Gesellschaft von Selenblei hat man es in neuerer Zeit bei Tilkerode am Harz gefunden.

Das Rhodium wurde im Jahr 1803 im Platinerz entdeckt und findet sich in Verbindung mit Gold in Mexiko. Das Iridium findet sich als gediegenes Iridium in sehr kleinen losen Krystallen von 22,6 — 22,8 spec. Gew. silberweiß, auf der Oberfläche gelblich, am Ural und in Ostindien; das vom Ural zeigte sich aus 76,85 Iridium, 19,64 Platin, 1,78 Kupfer und 0,89 Palladium bestehend. Ferner kommt es vor als Osmium-Iridium in tafelartigen, sechsseitigen Krystallen, silberweiß und stahlgrau von 19,38—19,47 spec. Gew. Am Ural und in Brasilien. Zusammensetzung: 72,9 Iridium, 24,5 Osmium, 2,6 Eisen, nach Anderen 49,34 Osmium, 46,77 Iridium, 3,15 Rhodium, 0,74 Eisen; auch soll es 3—6% Ruthe-

nium enthalten. — Das sog. Irid-Osmin, besteht aus 25 Iridium und 75 Osmium.

Das Platin ist ein hämmerbares, silberweißes, weiches Metall, welches sich zu sehr feinem Draht ausziehen läßt, sich an der Luft unverändert verhält und nach Köttig in mikroskopischen, oktaëdrischen Krystallen erhalten werden kann. In den gewöhnlichen Oefen ist es fast unschmelzbar, erweicht aber und läßt sich in diesem Zustande schweißen. In kleiner Menge kann man es aber durch ein Knallglasgebläse und stark galvanische Batterien schmelzen. Keine Säure, selbst nicht concentrirte siedende Schwefelsäure löst dasselbe auf. Von Königswasser wird es hingegen aufgelöst. Es besitzt ferner die merkwürdige Eigenschaft, mit reiner Oberfläche die Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff zu veranlassen, welche sich am stärksten bei sehr zertheilten Metallen, dem Platinschwamme und dem Platinmohr zeigt. — Das spec. Gew. ist 21,3, im gepulverten Zustande aber höher. Nach Wöhler und Deville schmilzt Platin mit Bor in jeder seiner Modificationen, vor dem Löthrohr zu silberweißem Borplatin zusammen, welches treppenförmige Würfel-Krystallisation zeigt und einem spec. Gew. von 17,32 entspricht. Nach Deville und Caron wird das Platin beim Schmelzen in einem aus Kalk bestehenden Tiegel ganz rein und dann weich wie ganz reines Kupfer, weißer als gewöhnliches Platin, von 21,15 spec. Gew.

Das Platin wird wie das Gold durch Waschen und Schlämmen auf den sogenannten Seifenwerken oder Platinwäschereien aus dem platinhaltigem Sande (siehe Gold) gewonnen, welcher am Ural $^1/_{4000}$—$^3/_{1000}$ davon enthält. Nach dem Waschen wird das Platinerz bis zum Rothglühen erhitzt und darauf mit Salzsäure behandelt. Dann übergießt man das Erz mit kaltem Königswasser um etwa vorhandenes Gold zu entfernen, filtrirt ab und behandelt den Rückstand abermals mit Königswasser und unterwirft das Ganze einer Destillation. Die abdestillirte Flüssigkeit enthält Osmiumsäure, der ungelöste Rückstand Osmium, Iridium, Ruthenium, Eisen ꝛc., während in der zurückbleibenden Flüssigkeit Palladium, Platin, Rhodium und eine geringe Menge Iridium enthalten sind. Diese Lösung neutralisirt man durch kohlensaures Natron und versetzt dieselbe mit einer Lösung von Cyanquecksilber, wodurch das Palladium als Cyanpalladium ausgeschieden wird. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Abdampfen concentrirt und mit einer gesättigten Lösung von Salmiak versetzt, wodurch Platinsalmiak (eine Verbindung von Chlorplatin und Chlorammonium) mit einer Spur Iridium gefällt wird, welches letztere der technischen Anwendung des Platins nur dienlich ist, da es dadurch etwas härter wird. Der Platinsalmiak wird getrocknet und geglüht, wodurch das metallische Platin als schwammige Masse, (Platinschwamm) zurückbleibt. Derselbe wird in eisernen Cylindern,

i e m n (Fig. 189) welche mit stählernen Kolben r s versehen sind, bei der Rothglühhitze durch Hammerschläge zusammengepreßt und diese Operation so lange wiederholt, bis das Platin das Ansehen von geschmolzenem Platin hat. In der Münze zu Petersburg digerirt man das rohe Platin, nachdem es zuvor mit schwachem Königswasser behandelt worden ist, in Schalen von Porzellan, welche unter einem gut ziehenden Rauchfang stehen, mit 10—15 Theilen eines Gemisches, aus 3 Th. Salzsäure von 25° B. und 1 Th. Salpetersäure von 40° B. Die von dem ungelösten Rückstande abgegossene und geklärte Auflösung wird mit Salmiak gemischt, wodurch man den eben erwähnten Platinsalmiak erhält, welcher, wie angegeben, behandelt wird. Da nun nach dieser Methode die von dem Platinsalmiak abgegossen Flüssigkeit noch Platin enthält, ferner Palladium (welches letztere sich, wie bereits bemerkt, durch kohlensaures Natron und Cyanquecksilber ausfällen läßt) sodann Iridium 2c., so schlägt man aus derselben sämmtliche aufgelösten Metalle durch Eisen oder Zink nieder, löst den Niederschlag in Königswasser, setzt etwas Salzsäure hinzu und fällt wiederum mit Salmiak. Die ersten Abwaschwasser des Platinsalmiaks lassen, nach dem Eindampfen bis auf $^1/_{12}$, Iridiumplatinsalmiak zurück, welchen man auf Iridium und Platin verarbeiten kann.

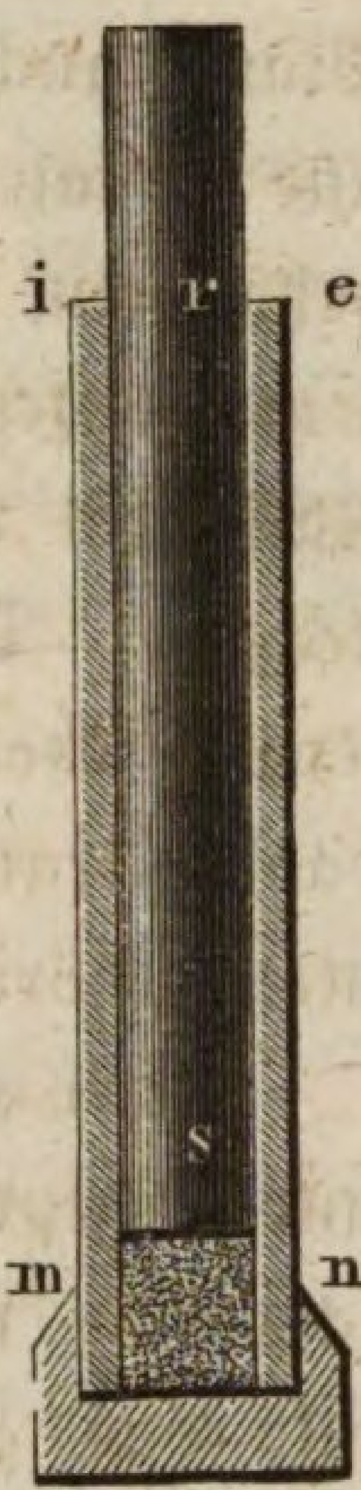


Fig. 48.

Wird die Lösung des Platinerzes in Königswasser nicht sogleich mit Salmiak gefällt, sondern erst zur Trockene verdampft und der Rückstand einige Zeit lang im Sandbade bei 140—150° erhitzt, so bildet sich eine Chlorverbindung des Iridiums, welche nicht durch Salmiak gefällt wird. Wird nun der Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, so erhält man als Zusatz von Salmiak einen fast iridiumfreien Platinsalmiak.

Eine andere Methode, das Rohplatin zu verarbeiten, besteht darin, daß man dasselbe mit Zink zusammenschmelzt und aus der Legirung das Zink durch Schwefelsäure auszieht, wo dann das Platin in höchst feiner Zertheilung zurückbleibt, in welcher es ungemein leicht von Königswasser gelöst wird. Man nimmt auf 1 Th. rohen Platin 2—3 Zink. Bei gut ausgeführter Schmelzung erhält man eine völlig gleichartige spröde Masse, welche gepulvert und gesiebt werden muß. Zuerst behandelt man dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure und setzt die Säure nach und nach zu, zuletzt erfolgt eine Behandlung mit concentrirter Säure, unter gleichzeitiger Anwendung von Wärme.

Zink und der größte Theil des Eisens werden durch die Schwefelsäure entzogen. Löst sich nichts mehr, so wäscht man den Rückstand aus. Diesen behandelt man nun mit Salpetersäure, welche Eisen, Kupfer und Blei auflöst.

Der hierbei bleibende Rückstand wird dann wie gewöhnlich mit Königswasser behandelt und damit verfahren, wie oben angegeben. Endlich läßt sich das rohe Platin auch mit Salpetersäure in einer Retorte unter gelindem Erwärmen und Zusatz von kleinen Antheilen Salzsäure, so oft man ein Stoßen bemerkt, behandeln, um dadurch eine Auflösung zu erhalten. Diese wird nach dem Eindampfen und Verdünnen mit Wasser an einem dunklen Orte mit dünner Kalkmilch versetzt, bis sie nach längerem Stehen und Umrühren alkalisch reagirt. Der entstandene Niederschlag, welcher einen Theil des Palladiums, ferner Rhodium, Iridium, Kupfer, Eisen enthält, wird im Dunkeln abfiltirt, das Filtrat nach dem Ansäuren mit Salzsäure durch Salmiak gefällt, welchen man gehörig auswäscht und glüht.

Der auf die eine oder andere Weise erhaltene gehörig ausgewaschene und abgepreßte Platinsalmiak und durch Glühen daraus erhaltene Platinschwamm wird mit den Händen fein zerrieben, durch Leinwand gebeutelt und das gröbere Pulver in einer Reibschale mit hölzernem Pistill unter Wasser zerrieben. Das Platinpulver wird hierauf, um alle fremdartigen Beimengungen wegzuspülen, wiederholt geschlämmt und in feuchtem Zustande in eine messingene, cylindrische Form gebracht, welche im Wasser steht. Man legt dann eine Scheibe Papier und eine Scheibe von wollenem Zeuge auf dieselbe und preßt sie nun mittelst eines in den Cylinder passenden stählernen Stempels durch eine äußerst kräftige Presse möglichst stark zusammen.

Das aus dem Cylinder erhaltene Stück des gepreßten Platinschwamms wird hierauf auf einem feuerfesten mit Sand bestreuten Untersatz in einen Gebläseofen gebracht, mit einem feuerfesten Tiegel bedeckt und der stärksten Hitze ausgesetzt, welche man durch Kohks erhalten kann. Nach etwa 20 Minuten wird das Stück glühend auf einen Ambos gestellt und mit einem schweren Hammer in der Längenachse zusammengeschlagen, wodurch das Metall geschweißt wird. Man erhält dadurch eine vollkommen dichte zusammenhängende Masse, welche beliebig ausgehämmert und ausgewalzt werden kann. Der eisenhaltige Anflug, welcher sich beim Glühen am Kohlenfeuer leicht ansetzt, wird durch einen Fluß (aus gleichen Raumtheilen Borax und kohlensaurem Kali), welchen man aufstreut und schmelzen läßt, und schließliches Behandeln mit Schwefelsäure entfernt.

Soll das Platin vollkommen frei von Iridium erhalten werden, so hat man der Lösung des rohen Platins oder des Platins des Handels, anstatt Salmiak, Chlorkalium hinzuzusetzen, wodurch eine Verbindung von Chlorkalium und Chlorplatin, nebst einer Verbindung von Chlorplatin und Chloriridium, gefällt wird. Vertheilt man diesen Niederschlag nun in Wasser und leitet schweflige Säure in das Gemenge hinein, so wird das Iridium dadurch löslich, das Platinsalz aber nicht angegriffen, und da das Iridium

aus einer schwefelsauren Lösung durch Salmiak nicht gefällt wird, so kann man auch die iridiumhaltige Platinlösung mit etwas Schwefelsäure versetzen, zur Trockne verdampfen, den Rückstand in Wasser lösen und diese Lösung mit Salmiak fällen. — Nach Wöhler und Muckle wird zur Trennung des Platins vom Iridium, platinhaltiges Iridiumchlorid-Chlorammonium mit Cyankaliumlösung behandelt, wodurch das Iridiumchlorid verdünnt wird, so daß das Iridium sich ausziehen läßt; der mit kaltem Wasser abgewaschene Rückstand giebt beim Umkrystallisiren aus heißem Wasser Krystalle, die Platinchlorid mit Chlorammonium und Chlorkalium enthalten.

Soll das Platin in sehr feiner Zertheilung als Platinmohr oder Platinschwarz erhalten werden, so läßt sich das bewerkstelligen, indem man Chlorplatin mit starker Kalilauge erhitzt und zur klaren Flüssigkeit nach und nach Alkohol unter stetem Umschütteln hinzusetzt, durch welchen unter heftiger Entwicklung von Kohlensäure sich Platin mehr abscheidet, welches mit Weingeist, dann mit Chlorkalium, zuletzt mit Kali auszukochen und schließlich zu trocknen ist. — Oder man löst 3 Th. Aetzkali in 12—18 Th. Weingeist, erhitzt die Auflösung in einem Glaskolben bis fast zum Sieden, setzt 4 Th. Kaliumplatinchlorid hinzu und läßt das Gemisch so lange an einem sonnigen Orte stehen, bis der schwarze Niederschlag vollständig erfolgt ist.

Ferner kann man auch zu demselben Zweck Platinsalmiak mit verdünnter Schwefelsäure übergießen und Zink hinein tauchen; der dadurch erhaltene Niederschlag wird mit Salzsäure und dann mit Wasser ausgewaschen. Endlich kann man auch eine Auflösung von Chlorplatin mit einem Ueberschuß von kohlensaurem Natron versetzen, mit Zucker- oder Weinsäure in einem Kolben unter fortwährendem Umschwenken in einem Wasserbade erhitzen rc. Nach Hempel erhält man guten Platinmohr, wenn man Platinchlorid mit Eisenvitriol und Natronlauge versetzt und dann mit Salzsäure behandelt.

Was die Prüfung des Platins anbetrifft, so kann hier nur, da das Arbeitsplatin gewöhnlich rein ist, dieselbe sich nur auf gebrauchte Platingeräthe beziehen. Von Löthungen alter Kessel oder Tiegel kann es Gold enthalten, welches, nachdem das Platin mit Salmiak abgeschieden worden ist, sich durch Eisenvitriol erkennen läßt (siehe Gold). Sind Platingeräthe durch unvorsichtiges Zusammenbringen von anderen Metallen verdorben und fremde Metalle beigemischt, z. B. Blei rc., so lassen sich diese leicht nach den früher angegebenen Erkennungszeichen ermitteln. Sind Platingeräthe mit glühenden Kohlen in unmittelbare Berührung gekommen, so nehmen sie Kiesel auf, welcher sich leicht durch Lösen des Platins in Königswasser erkennen läßt. Das Platin kann von Kieselsäure durch Ausfällen mit Salmiak getrennt werden.

Anwendung.

Das Platin wird im hämmerbaren Zustande zu Destillirblasen und Abdampfkesseln in den Schwefelsäurefabriken, ferner zu vielen rein chemischen und chemisch=technischen Zwecken benutzt. So verfertigt man aus aus gehämmertem Platin oder Platinblech Drähte, Tiegel, Löffel, Löthrohrspitzen, Retorten, Zangen &c. Ferner verwendet man es zur Herrichtung galvanischer Batterien, zum Ueberziehen von Porzellan und Glas, Steingut &c. In Rußland hat man es zu Münzen ausgeprägt; in der neueren Zeit wird es auch in der Porzellanmalerei angewendet.

Man hat es ferner zum Ueberziehen anderer Metalle oder zum Verplatiniren angewendet, jedoch scheint ein dauerhafter Ueberzug von Platin nur durch Plattirung zu erhalten zu sein, da derjenige, welcher durch Sud oder auf galvanischem Wege erzielt wird, nur sehr dünn und nicht sehr haltbar ist. Jedoch sind verschiedene Vorschriften hierfür gegeben worden, z. B. eine von 1 Th. Chlorplatin 8 Th. Kochsalz in 100 Th. Wasser, in welcher sich bis zum Sieden erhitzt die gut gereinigten Gegenstände nach einigen Stunden mit einer stahlgrauen Schicht von Platin überziehen, welche nur mit Kreide geputzt werden darf; ferner eine siedend bereitete Lösung von 1 Th. Platinsalmiak und 10 Th. Salmiak in 40 Th. Wasser, sodann eine durch kohlensaures Natron alkalisch gemachte, bis 60° erwärmte Lösung von Chlorplatin, in welche die gereinigten Gegenstände eingetaucht werden. Nach dem Herausnehmen spült man sie ab und reibt sie mit Leder; der Ueberzug ist dann glänzend, aber so dünn, daß er starken Säuren nicht widersteht. Zum Verplatiniren mit Hülfe des elektrischen Stroms ist eine Lösung von Platinsalmiak in kochendem Wasser empfohlen worden, die nach dem Erkalten mit einigen Tropfen Salmiakgeist versetzt wird. Die Gegenstände werden darin glänzend platinirt erhalten. Eine andere Lösung, um mit Hülfe des elektrischen Stromes einen Ueberzug von Platin auf eisernen und kupfernen Geräthen zu erhalten, ist folgende: 100 Th. Platin werden durch Lösen in Königswasser in Chlorplatin verwandelt. Dieses wird in Wasser gelöst und der Lösung werden 100 Th. Aetzkali hinzugefügt; den dadurch erhaltenen Niederschlag über gießt man mit einer Lösung von 200 Th. Kleesäure, erhitzt, filtrirt und setzt dem Filtrate 300 Th. Kalilauge hinzu.

Auch durch Contact mit Zink (siehe Versilbern) hat man aus einer Lösung von 1 Th. Chlorplatin und 20 Th. Kochsalz, in 100 Th. Wasser einen Platinüberzug erzielt.

Was die Legirungen des Platins anbetrifft, so haben diese im Ganzen nur wenig Anwendung gefunden.

Man schmelzt das Platin mit leicht schmelzbaren Metallen oft unter Feuererscheinungen zusammen, aber nie darf man Verbindungen, aus denen

solche Metalle reducirt werden, in Platintiegeln schmelzen. Mit Zink giebt das Platin spröde Legirungen, mit Eisen hat man es nur im Knallglasgebläse zu kleinen Kügelchen zusammenschmelzen können, welche hart aber dehnbar waren. Mit Kupfer läßt es sich in der Weißglühhitze leicht zusammenschmelzen. Gleiche Gewichte dieser Metalle geben eine goldgelbe geschmeidige Legirung. Eine Legirung aus 16 Kupfer, 1 Platin und 1 Zinn soll dann dem 16karätigen Golde sehr ähnlich sein. Gold und Platin geben grauweiße oder gelblichweiße Legirungen. Blei und Platin verbinden sich sehr leicht, weshalb man Bleisalz nicht in einem Platintiegel schmelzen darf; auch mit Wismuth verbindet es sich sehr leicht. Durch einen Zusatz von Silber wird es härter, verliert aber seine angenehme weiße Farbe. Mit Quecksilber verbindet man es am Besten indem mau Natriumamalgam in eine Lösung von Chlorplatin bringt; das dadurch erhaltene Platinamalgam ist dickflüssig, bleigrau.

Der Platinschwamm besitzt die Eigenschaft, Gase und besonders Sauerstoff in außerordentiicher Menge in seinen Poren aufzunehmen, so daß ein Strom Wasserstoffgas auf denselben geleitet, sich mit dem Sauerstoff unter Mitwirkung des Platins zu Wasser verbindet, wobei das Platin ins Glühen geräth und sich der Wasserstoff entzündet. Hierauf gründet sich die beim Wasserstoff erwähnte Döbereiner'sche Zündmaschine.

Hierzu mag bemerkt werden, daß der zu diesem Zweck benutzte Platinschwamm gewöhnlich mittelst eines feinen Platindrahtes in einen Eisendrahtring gefaßt wird. Leistet der Platinschwamm seine Dienste nicht mehr, so rührt dies oft daher, daß er nur durch Staub, Verbrennen von Schwefel 2c. verunreinigt ist, er läßt sich aber dann meistens durch Glühen wieder herstellen.

Der Platinmohr besitzt in einem noch höheren Grade als der Platinschwamm die Eigenschaft Sauerstoff einzusaugen und dient daher zur Erzeugung von Essig aus Alkohol.

Verbindungen des Platins.

Das Platin verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Oxydul und Oxyd mit dem Chlor zu entsprechenden Chlorverbindungen.

Das Platinoxydul (Pt O; in 100 Th. 92,5 Platin und 7,4 Sauerstoff) stellt ein dunkelviolettes Pulver dar, welches beim Glühen metallisches Platin giebt, mit brennbaren Körpern erhitzt, schwach verpufft. Als Hydrat erhält man es in der Form eines schwarzen Pulvers, wenn man die entsprechende Chlorverbindung längere Zeit mit Kalilauge einer gelinden Wärme aussetzt. Wasserfrei enthält man es, wenn man Platinchloridlösung mit Kalkwasser gemengt dem Sonnenlichte aussetzt, den dadurch erhaltenen

Niederschlag mit Wasser auswäscht und dann mit Salpetersäure einer gelinden Wärme aussetzt, wobei das Platinoxydul als dunkel violettes Pulver zurückbleibt.

Mit Säuren bildet das Oxydul Salze, die aber im Ganzen wenig gekannt sind.

Platinoxyd ($Pt\ O_2$; in 100 Th., 86 Platin, 14 Sauerstoff) stellt als Hydrat ein braunes Pulver dar, in wasserfreiem Zustande ist es schwarz. Das Hydrat wird erhalten, indem man salpetersaues Platinoxyd mit Natronlauge fällt, von ersterem 2 M. G., von letzterem 1 M. G. Aetznatron oder Aetzkali anwendet. Ebenso gewinnt man es auch wenn man Platinoxyd mit kohlensaurem Kalk in der Siedhitzte behandelt und aus dem Niederschlage den Kalk und Gyps durch Behandlung mit verdünnter Essigsäure und sehr anhaltendes Auswaschen behandelt. Das so erhaltene Hydrat liefert mit Säuren Salze und beim Erhitzen Wasser und schwarzes wasserfreies Oxyd.

Auch mit Basen verbindet sich das Platinoxyd, so z. B. mit Ammoniak das sogenannte Knallplatin, welches durch Fällen einer Auflösung von schwefelsaurem Platinoxyd mit Ammoniakflüssigkeit und Auskochen des Niederschlags mit Natronlauge erhalten wird.

Platinchlorür ($Pt\ Cl$; in 100: 73,7 Platin, 26,3 Chlor) stellt ein grünlich-graues in Wasser unlösliches Pulver dar, welches durch Erhitzen des Chlorplatins oder durch Einleiten von schwefliger Säure in Chlorplatinlösung erhalten wird.

Platinchlorid oder Chlorplatin (($Pt\ Cl_2$; in 100: 58,2 Platin, 41,8 Chlor). In gelber Lösung erhält man diese Verbindung, wenn man metallisches Platin in Königswasser auflöst. Durch Verdampfen derselben bleibt eine rothe Salzmasse zurück, welche durch weiteres Erhitzen, so bald das Krystallwasser daraus entfernt ist, schwarz aussieht. Das Chlorplatin ist in Wasser und Alkohol löslich, besitzt einen widrigen, metallischen, scharfen Geschmack und die Lösung färbt organische Substanzen z. B. die Haut roth. Es bildet mit andern Chlormetallen Doppelverbindungen, so z. B. das Kaliumplatinchlorid ($K\ Cl, Pt\ Cl_2$) welches sich in gelben krystallinischen Körnern, die regelmäßige Oktaëder sind, aus einer Mischung von Chlorkalium- und Chlorplatinlösung ausscheidet. Ebenso erhält man eine Doppelverbindung von Chlorplatin und Chlorammonium ($N\ H_4\ Cl + Pt\ Cl_2$ Platinsalmiak), wenn man eine Auflösung von Chlorplatin mittelst Salmiak fällt, in Form eines eigelben in Wasser wenig, in Alkohol noch weniger löslichen Pulvers. Es ist dies der bei der Gewinnung des Platins erwähnte Platinsalmiak.

Hinsichtlich der Prüfung des Chlorplatins hat man darauf zu sehen, daß das zur Darstellung verwendete Platin völlig rein ist und in dieser

Beziehung kann auf die Prüfung des Platins verwiesen werden. — Eine Lösung des Chlorplatins in Weingeist mit Salmiaklösung versetzt, filtrirt und mit Weingeist ausgewaschen, darf nach dem Abdampfen des Filtrats und Verflüchtigen des überschüssig zugesetzten Salmiaks durch Glühen nichts anderes Salzartiges zurücklassen.

Das Chlorplatin dient zu Darstellung von Platinsalmiak, Platinschwamm, Platin, überhaupt von Platinverbindungen und ist in Lösung ein sehr empfindliches Erkennungsmittel für Kali und dessen Salze (siehe Kali).

Einfaches Schwefelplatin (Pt S) bildet sich beim Erhitzen von Platinschwamm oder Platinsalmiak mit Schwefel bei Ausschluß der Luft und stellt ein metallglänzendes, dem Platin ähnliches Pulver dar. Auf nassem Wege gewinnt man es durch Zersetzung des Platinchlorürs mittelst Schwefelwasserstoff in Form eines schwarzen Niederschlags.

Zweifach-Schwefelplatin (($Pt S_2$) kann sowohl auf trocknem, als auf nassem Wege erhalten werden. Man erhitzt ein Theil rohes Platin mit 2 Th. kohlensaurem Natron und 3 Th. Schwefel bis zum anfangenden Weißglühen und zieht mit Wasser aus, wobei Schwefelplatin in langen, rothen Nadeln zurückbleiben sollen. Auf nassem Wege erhält man es als schwarzbraunen Niederschag, indem man in eine Auflösung von Platinchlorid Schwefelammonium tröpfelt; ferner durch eine Lösung von 1 Th. Chlorplatin, in 4 Th. Weingeist mit 5 Th. Schwefelkohlenstoff vermischt, öfteres Umschütteln und längeres Stehenlassen. Die übrigen sehr interessanten Platinverbindungen können hier keine Erwähnung finden, da sie dem Hauptzweck zu fern liegen.

Erkennung des Platins.

Die Platinverbindungen werden am besten durch ihr Verhalten gegen Kali und Ammoniak erkannt, indem dadurch gelbe krystallinische Niederschläge erzeugt werden. Schwefelwasserstoff erzeugt einen schwarzbraunen Niederschlag der in Schwefelammonium löslich ist. Schwefelammonium ebenfalls, wobei aber ein Ueberschuß namentlich des Schwefels zu vermeiden ist. Zinnchlorür färbt die Lösung braunroth, Jodkalium ebenfalls, salpetersaures Quecksilberoxydul ziegelroth, metallisches Zink scheidet Platin ab, sowie andere unedle Metalle das Platin in metallischem Zustande fällen. Cyanquecksilber fällt nicht, (Unterschied von Palladium) essigsaures Bleioxyd ebenfalls nicht (Unterschied von Rhodium, Ruthenium, Palladium, Iridium).

Aus einer Chlorplatinlösung läßt sich das Platin bestimmen, indem

man diese mit Salmiak versetzt und eine reichliche Menge von starkem Weingeist hinzufügt. Der entstandene gelbe Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit Salmiak-haltigem Weingeist ausgesüßt, getrocknet und in einem Platintiegel geglüht, wodurch metallisches Platin erhalten wird. Dieses Verfahren kann auch bei Legirungen des Platins angewendet werden, indem man dieselben in Königswasser auflöst. Ist dabei etwa Chlorsilber ungelöst geblieben, so wird dieses vor dem Fällen mit Salmiak durch Filtration gefällt. Sollten etwa Metalle, deren Lösung in Königswasser, durch Weingeist theilweise gefällt wird, unter den Platinlegirungen gewesen sein, so finden sich diese nun bei dem Platin und sind durch verdünnte Salzsäure auszuziehen, worauf das getrocknete Platin auf's Neue gewogen werden muß.

Die übrigen, das Platin begleitenden Metalle können hier wegen ihres seltenen Vorkommens und in Ermangelung einer Anwendung in den Künsten und Gewerben nur kurze Andeutung finden.

Das einzige Metall unter denselben, welchem einige Wichtigkeit beigelegt werden kann, ist das Palladium. Das Palladium, welches die Farbe des Platins hat, und einem spec. Gew. von 11,4 — 11,14 entspricht, ist etwas weißer und glänzender als das Platin, löst sich in Salpetersäure und Königswasser auf. Vom Platin unterscheidet es sich namentlich dadurch, daß wenn man auf Palladium einen Tropfen Jodauflösung bringt und denselben über der Lampe verdampfen läßt, ein schwarzer Fleck von Jodpalladium zurückbleibt, was bei dem Platin nicht der Fall ist. Bringt man ferner metallisches Palladium in eine Weingeistflamme, so berußt es, und es bildet sich Kohlenstoffpalladium als schwarze achsenförmige Masse; ebenso verhält sich das Iridium, aber nicht das Platin.

Das Palladium wird aus dem Platinerz auf oben angegebene Weise durch kohlensaures Natron und Cyanquecksilber als Cyanpalladium abgeschieden, ausgewaschen, geglüht und zusammengeschweißt. Auch kann man zuerst das Platin mit Salmiak ausscheiden und die von dem Platinsalmiak abfiltrirte Flüssigkeit sämmtliche Metalle, so auch das Palladium durch metallisches Zink niederschlagen, den Niederschlag in Königswasser auflösen und wie oben behandeln. Enthält das Cyanpalladium Kupfer, so löst man das kupferhaltige Palladium in Königswasser, setzt das Anderthalbfache des Palladiums an Chlorkalium zu, verdampft und behandelt den Rückstand mit Weingeist, wobei die Doppelverbindung von Chlorkalium und Chlorkupfer aufgelöst wird, während eine desgleichen von Chlornatrium und Chlorpalladium ungelöst zurückbleibt, welche letztere geglüht Palladium und Chlorkalium liefert, das durch Wasser ausgezogen wird.

Aus palladiumhaltigem Golde kann man das Palladium, wenn jenes in Königswasser gelöst war, ebenfalls durch Cyanquecksilber fällen. In

Brasilien schmelzt man das palladiumhaltige Gold mit der $2^1/_2$fachen Menge Silber zusammen, granulirt die Legirung und behandelt sie mit Salpetersäure, wobei das Gold zurückbleibt. Aus der Lösung wird zunächst das Silber mittelst Kochsalz gefällt und alsdann werden die übrigen Metalle durch Zink abgeschieden. Dieser letztere abgewaschene Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst und mit Ammoniak im Ueberschuß versetzt, wodurch Blei und Platin weiter gefällt werden, während Palladium und Kupfer gelöst bleiben. Neutralisirt man nun die Lösung der letzteren mit Salzsäure, so fällt ein gelbes Pulver nieder, welches aus Palladiumchlorür und Chlorammonium besteht und ausgesüßt, geglüht Palladium liefert.

Was die Anwendung des metallischen Palladiums anbetrifft, so wendet man es bei Meßinstrumenten für den Seedienst an um auf denselben die Theilungen anzubringen, weil es an der Seeluft nicht wie Silber anläuft. Auch benutzt man es zum Zusammenhalten eingesetzter Zähne und endlich hat man es auch zu Legirungen für Zapfenlager in Chronometern benutzt. Eine solche Legirung besteht aus 6 Th. Palladium, 11 Silber, 18 Gold und 13 Kupfer.

Das Palladium bildet mit dem Sauerstoff ein Unteroxyd, (Pd_2 O) ein schwarzes Pulver, ein Oxydul (Pd O) in wasserfreiem Zustande schwarz als Hydrat dunkelbraun und ein Oxyd (Pd_2 O) ebenfalls schwarz. —

Das Oxydul bildet mit Säuren Salze. — Unter den Verbindungen des Palladiums mit den Salzbildern ist das Palladiumchlorür (Pd Ce) zu erwähnen. Man erhält diese Verbindung durch Auflösen schwammigen Palladiums in Salzsäure unter gleichzeitigem Einleiten von Chlorgas. Gewöhnlich löst man zu dem eben erwähnten Zweck 5 Th. Palladium in Königswasser, setzt 6 Th. reines Kochsalz hinzu und verdampft im Wasserbade zur Trockne. 1 Th. dieses zurückbleibenden Doppelsalzes wird in 12 Th. Wasser aufgelöst und liefert eine gelbe Lösung, welche Jod in Form eines braunschwarzen Pulvers aus seinen Verbindungen abscheidet.

Das Palladiumchlorür dient als Erkennungsmittel für Jod, indem dasselbe auch in sehr verdünnten Auflösungen der Jodwasserstoffsäure oder eines Jodmetalls einen braunschwarzen Niederschlag von Palladiumjodür erzeugt, welcher in einer Lösung von Kochsalz ein wenig, in verdünnter kalter Salz- und Salpetersäure nicht oder kaum löslich.

Neuerdings hat man das Palladiumchlorür auch als Erkennungsmittel für verschiedene Gase (Grubengas, Kohlenoxydgas, Wasserstoffgas 2c.) benutzt, indem ein mit einer säurefreien Lösung jener Verbindung getränktes, halbfeuchtes Papier durch jene Gase intensiv schwarz gefärbt wird.

Wie sich das Palladium in seinem Verhalten gegen Erkennungsmittel von dem Platin unterscheidet, ist unter Platin erwähnt worden und es mag

nur noch erwähnt werden, daß die Lösungen des ersteren durch Cyanquecksilber gelblichweiß, durch essigsaures Bleioxyd gelb gefällt werden, welches beim Platin nicht der Fall ist.

Das Iridium ist von rein weißer Farbe, entspricht einem spec. Gew. vonl 5,7—23,5, im geschmolzenen Zustande 21,15 läßt sich gut poliren, löst sich weder in Salpetersäure noch in Königswasser, wird aber durch Zusammenschmelzen mit Salpeter oxydirt. Im Knallglasgebläse hat man es zu kleinen Kugeln geschmolzen, die mit einem spec. Gew. von 18,6, silberweiß, sehr glänzend, hart und spröde waren. Neuerdings schmelzt man Iridiumpulver, um es cohärent zu machen mit Salpeter und Kalihydrat in einem Kohlentiegel und bringt es schließlich in einen Kalkofen, welcher mit Sauerstoff- und reinem Wasserstoffgas gespeist ist. — Es wird dann so flüssig wie Quecksilber; erscheint erstarrt rein weiß, polirtem Stahl ähnlich. — Das Iridium läßt sich mit Zinn und Zink legiren.

Das Osmium ist von rein weißer, ins Bläuliche spielender Farbe, entspricht einem spec. Gew. von 10 (?); läßt sich krystallirsirt erhalten, wenn es in einem Kohlentiegel mit dem 7fachen Gewicht Zinn bis zum Rothglühen erhitzt wird. — Beim Erstarren scheidet sich das Osmium vom Zinn krystallinisch ab. — Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es zu flüchtiger Osmiumsäure, welche die Weingeistflamme besonders leuchtend macht.

Das Rhodium ist weniger weiß und weniger glänzend als das Silber, ist im reinen Zustande weniger hämmerbar und dehnbar, entspricht einem spec. Gew. vom 12,1 und löst sich in keiner Säure, selbst in Königswasser nicht, außer in Legirungen, wie z. B. im Platinerz wird das Rhodium vom Königswasser aufgelöst; durch Glühen mit Salpeter wird es oxydirt.

Das Ruthenium wird aus seinem oxydirten Zustande als metallglänzende grauweiße poröse Masse von 11,4 spec. Gew. reducirt.

Diese sämmtlichen 4 Metalle können aus der oben erwähnten Lösung des Platinerzes, nachdem das Palladium durch Cyanquecksilber und das Platin durch Salmiak gefällt worden ist, erhalten werden. Aus der vom Platinsalmiak abfiltrirten Flüssigkeit schlägt man das Rhodium durch Zink nieder, welches etwas Quecksilber enthalten kann. Dieses entfernt man durch Salpetersäure, löst den Rückstand in Königswasser, verdampft die Lösung unter Zusatz von Kochsalz und behandelt den Rückstand mit siedendem Alkohol; die darin unlösliche Substanz wird geglüht und mit Wasser ausgesüßt Rhodium liefern.

Zur Darstellung des Iridiums, Osmiums und Rutheniums benutzt man den in Königswasser unlöslichen Rückstand des Platinerzes oder auch das Osmium, Iridiumerz, aus welchem letzteren auch Ruthenium und Rhodium gewonnen werden können. Jenen Rückstand schmelzt man mit Kali

und chlorsaurem Kali zusammen, destillirt die geschmolzene Masse mit Salpetersäure, wobei Osmiumsäure übergeht, die, mit Ammoniak gesättigt, mit Salzsäure verdampft und endlich mit Salmiak geglüht, das Osmium als bläulich graue, metallglänzende, poröse Masse liefert. Aus der bei der Destillation zurückbleibenden Flüssigkeit wird das Iridium durch kohlensaures Natron gefällt und in der Hitze mit Wasserstoff reducirt. Benutzt man das Erz zur Darstellung, so schmelzt man Kali mit chlorsaurem Kali in einem eisernen Tiegel, und trägt, wenn die Masse ruhig fließt, 6 Th. des Erzes hinzu, wobei die Masse sich aufbläht. Hat dies jedoch aufgehört, so läßt man erkalten und trägt die Masse in warmes Wasser, wobei Iridiumoxyd ungelöst abgeschieden wird, während ruthensaures und osmiumsaures Kali gelöst bleiben. Durch Neutralisation mit reiner Salpetersäure scheidet sich Ruthenoxyd ab, welches, wie auch das Iridiumoxyd, mit Wasserstoff reducirt werden kann. Das osmiumsaure Kali läßt sich dann, wie oben angegeben, mit Salpetersäure ꝛc. zersetzen. Das Ruthenium läßt sich aus den Platinrückständen auch durch Behandeln mit Chlor gewinnen, indem man aus der wässerigen Lösung des Rückstandes Osmium und Ruthenium mittelst Ammoniak fällt, den Niederschlag mit Salpetersäure destillirt und das zurückbleibende Rutheniumoxyd mit Salpeter zusammenschmelzt und wie oben mit Wasser und Salpetersäure behandelt. Eine weitere Ausführlichkeit ist hier nicht zulässig und es muß für diejenigen, welche sich für die seltenen Metalle interessiren, auf rein chemische und analytische Werke verwiesen werden, so z. B. auf die „praktischen Uebungen in der chemischen Analyse von Wöhler" (Göttingen 1853) namentlich aber auch auf eine 1854 zu Dorpat erschienene Schrift „Beiträge zur Chemie der Platinmetalle von Klaus," wovon sich ein kurzer Auszug im Jahresbericht der Chemie von Liebig und Kopp 1855 befindet. Der eben erwähnte Chemiker unterscheidet unter den Platinrückständen, welche in Petersburg durch die massenhafte Bearbeitung der Platinerze gewonnen werden, 2 Arten, die gewöhnlichen, welche als unlöslicher Rückstand der Platinerze beim Auflösen in Königswasser zurückbleiben, und die seltenen an Rhodium reicheren Rückstände, welche durch Fällung der Mutterlauge der Platinerzlösung durch Eisen gewonnen werden. Diese letzteren enthalten neben Thonerde, Kieselerde, Gyps und Eisen, Rhodium, Iridium, Platin, Kupfer, Ruthenium, Palladium, Chrom, Blei, Phosphorsäure und Titansäure.

Für die Bearbeitung der gewöhnlichen Rückstände empfiehlt der obige Chemiker eine von Wöhler befolgte Methode, nämlich durch Aufschließen mittelst Chlor, welche in der oben erwähnten Schrift zu suchen ist, hier aber zu weit führen würde. Für Bereitung größerer Mengen werden die Rückstände zur Beseitigung von Gyps, Kieselerdeverbindungen, Chromeisen ge-

schlämmt; das schwere Osmiumiridium wird unter Befeuchten sorgfältig gerieben und nochmals geschlämmt, wodurch man fast reines Osmium-Iridium (8 Th. aus 28 Th. Rückständen) erhält. Dasselbe wird nun mit 2 Th. Salpeter und 1 Th. Aetzkali in einem großen Tiegel von Silber oder Schmiedeeisen in der Rothglühhitze geschmolzen und auf ein Eisenblech ausgegossen, gepulvert und in einer verschließbaren Flasche an einem verschließbaren Orte der Ruhe überlassen. Nach 12 Stunden zieht man die stark orangefarbene Lösung (a) von osmium- und ruthensaurem Kali mittelst eines Glashebers ab, schlämmt den aufgeschlossenen Antheil des Bodensatzes (b) von nicht angegriffenem Osmium-Iridium ab und unterwirft letzteres einer nochmaligen Schmelzung; es ist dann vollkommen aufgeschlossen. Aus der Lösung fällt man nun das Rutheniumoxyd, wie oben angegeben, durch wenig Salpetersäure und befreit den Niederschlag von Osmium durch Destillation mittelst Königswasser oder Salpetersäure. Aus der mit Salzsäure verdampften rückständigen Flüssigkeit krystallisirt zuerst Salpeter, dann eine Doppelverbindung (Chlorruthenium und Chlorkalium.) Der in Wasser unlösliche schwarze Bodensatz (b) wird mit Königswasser destillirt, wobei Osmiumsäure übergeht, während sich fast alles bis auf wenig Rhodiumoxyd auflöst. Die Lösung wird verdampft, mit concentrirter Salmiaklösung vermischt, und der nach einigen Tagen abfiltrirte Niederschlag mit Salmiaklösung gewaschen, bis die alles Kupfer, Eisen und Chrom enthaltende Flüssigkeit farblos abläuft. Der die Doppelsalze der Platinmetalle enthaltende Niederschlag wird nun wiederholt mit wenig Wasser behandelt, wodurch alles Rutheniumsalz neben wenig Iridium gelöst wird. Die Lösung wird unter Zusatz von etwas Ammoniak erhitzt und der schwarze flockige Niederschlag zur Darstellung reiner Rutheniumsalze verwendet. Aus der verdampften Flüssigkeit wie auch aus dem ungelösten Doppelsalz gewinnt man Iridium und Platin auf früher angegebene Weise. Palladium ist so wenig vorhanden, daß dessen Gewinnung nicht der Mühe werth ist.

Gold.

Das Gold findet sich nur gediegen rein oder mit anderen Metallen legirt in der Natur und war schon in den ältesten Zeiten bekannt. Ist es in manchen Gegenden auch nur sparsam vorhanden, so ist es doch im Ganzen sehr verbreitet sowohl für sich allein als auch mit anderen Metallen legirt, namentlich mit Silber, Tellur, Rhodium, Palladium und mit mancherlei Schwefelmetallen sehr fein eingesprengt. Alle hierher gehörenden Golderze haben ein spec. Gew. von 5,7—19,5 und geben sämmtlich, mit Blei abgetrieben, ein mehr oder weniger silber- und platinhaltiges Goldkorn und in

Königswasser aufgelöst eine gelbe Flüssigkeit, welche die Haut violett färbt und mit Eisenvitriollösung einen metallischen Goldniederschlag bildet.

Das gediegene Gold findet sich theils in Würfeln, Oktaëdern oder deren Abänderungen, häufiger zähnig, gestrickt, haar- und drahtförmig in Blechen, Blättchen, eingesprengt auch in rundlichen und platten Körnern, als Sand in stumpfen und eckigen Stücken. Es besitzt die bekannte ins Messing- und Speiß gelbe übergehende Farbe, einen hakigen Bruch und ein spec. Gew. von 12,6—19,4.

Das Gold findet sich theils auf Gängen und eingesprengt in älteren und neueren Gebirgsarten als im Glimmer, Hornblendenschiefer, Porphyr, Grauwacke begleitet von Quarz, Kalkspath, Schwefelkies, Blende gediegenem Silber, Kupfer und Bleierzen ꝛc. Die Hauptquellen aber sind aufgeschwemmtes Land, quarziger, thoniger, eisenhaltiger Sand. In Deutschland findet sich das Gold nur sparsam, im Salzburgischen, in Tyrol, in Graubündten, bei Tilkerode und Goslar am Harz, meist eingesprengt im Ur- und Uebergangsgebirge; häufiger in den Flüssen z. B. in der Aaar, in der Emmer, im Rhein, in einigen Bächen Rheinpreußens und Rheinhessens, in der Donau u. s. w.; in aufgeschwemmtem Lande, bei Bodenmais und Albenreit in Baiern, in Ungarn bei Kremnitz und Chemnitz, in Siebenbürgen bei Werespatak, in Sibirien im Schlangenberge und den Umgebungen von Beresow, in Mexiko in den Gruben von Zakatekas und Rio San Antonio, in Peru in der Provinz Potosi und Antioquia, in Brasilien, in den Bergen von Minas-Geraes in mehr oder weniger beträchtlicher Menge. Brasilien war überhaupt früher die bedeutendste Goldquelle der neuen Welt, jetzt werden aber seine Goldminen und Goldwäschen sehr schwach betrieben. Rußland ist die größte Goldquelle der alten Welt.

Die beträchtlichsten Goldbergwerke finden sich am westlichen Abhange des Urals. 1842 wurden dort bedeutende Ablagerungen von goldhaltigem Sande gefunden und ein Goldklumpen von etwa 87 Pfd. entdeckt. Das aufgeschwemmte Land von Peru und Mexiko, von Brasilien, Cochinchina und das Innere von Afrika liefern eine beträchtliche Menge Goldes. In Frankreich führt die Seine und Rhone, in der Moselgegend der Goldbach, bei Berncastel, Gold.

Besonders sind aber die neueren Goldentdeckungen von Californien und Australien hervorzuheben, welche jetzt schon begonnen haben, eine Umwälzung in Betreff der jährlichen Goldproduction, hervorzurufen. Früher schon hatten jedoch auch die südlichen, gebirgigen Theile der vereinigten Staaten reiche Goldminen, namentlich die von Virginia, Nord- und Süd-Carolina und Georgia, welche reicher sind, als andere Districte der vereinigten Staaten. Das Gold kommt dort meistens gemengt mit Schwefelkies vor.

In Californien nimmt die eigentliche Goldgegend den nördlichen Theil ein beginnt nahe am Ausflusse des Sacramento und erstreckt sich bis zur Stadt und Bay San Francisco, die sich in nördliche und südliche Richtungen ausdehnt. Hinsichtlich der Gebirgsverhältnisse mag bemerkt werden, daß namentlich porphyrartige, trachytische Massen, Talk- und Glimmerschiefer, Kalk- und Sandsteine, nebst Ablagerungen des älteren Schwemmlandes die hauptsächlichsten Golddistricte ausfüllen. Die Ablagerungen des älteren Schwemmlandes haben dieselbe Ausdehnung, wie die Goldfelder und bestehen besonders aus Kiessandbetten, in denen mitunter größere Massen von Quarz vorkommen. Auf den höher liegenden Ebenen sind Kieslager gewöhnlich mit einem rothen groben Sand bedeckt, welcher mit Lehm gemischt ist. Oftmals finden sich darin viele grobe Quarzstücke, an andern Stellen fehlen dagegen die Kieslager und man findet statt derselben einen weichen zerreiblichen Sandstein. Ueberall, wo diese Ablagerungen sich nur einigermaßen ausdehnen, findet sich Gold. In Australien wurde man im Jahre 1851 mit den verborgenen Goldschätzen des östlichen Theils bekannt, (4 Jahre später als die Entdeckung des californischen Goldes gemacht wurde, obgleich schon früher geringe Mengen von Gold in der Nähe von Sidney aufgefunden wurden und in den verschiedenen Gebirgszügen Australiens eine Aehnlichkeit mit denen des Urals erkannt wurde. Namentlich wurde im Jahre 1851 die Provinz Neu-South-Wales, besonders deren südliche Theile, die Provinz Victoria das Hauptfeld des Goldgrabens. Es sind dort ebenfalls Trümmer und Geschiebe, in denen sich das Gold findet und Quarz ist im Wesentlichen die begleitende Gangart. Schiefergebirge von Thonschiefer und verwandten Schieferarten begleitet, häufig mit Gängen und Adern von Quarz abwechselnd, sollen das Bett der Golddistricte bilden.

Wie aus dem Gesagten hervorgeht, gehören die goldführenden Gesteine größten Theils dem Urgebirge, aber auch dem Uebergangsgebirge an und man hat beim Goldsuchen namentlich auf Granit, Porphyr, Quarz und Thonschiefer Rücksicht zu nehmen. Der goldführende Quarz ist durch Eisenoxyd rothgefärbt. Am meisten hat man jedoch die Aufmerksamkeit auf den Sand der Flüsse, Ströme und Wasserbäche zu richten.

Die Menge des Goldes, welche sich im Sande oder in den Erzen findet, ist nach den Fundorten sehr verschieden; so enthält z. B. der reichste Rheinsand 0,000000132 Gold, der ärmste 0,000000012 Gold, der Goldsand am Ural 0,000005 Gold. 1000 Ctr. Golderze von Salzburg und Tyrol sollen im Quarz mit Kiesen für 316 Thaler, der Goldsand Californiens für 200000 — 260000 Thlr. Gold enthalten. Die unaufbereiteten Erze zu Kremnitz führen 0,0005% 2c.

Die Bestandtheile des messinggelben Goldes aus Böhmen sind 96,9 Gold, 2,0 Silber, 1,1 Eisen; jedoch wechselt die Zusammensetzung des gediegenen Goldes sehr nach dem Fundorte. Das Gold aus Californien enthält durchschnittlich 8,10% fremde Bestandtheile, so wurde z. B. die Zusammensetzung dort von 90,9 Gold, 8,08 Silber, 0,30 Eisen, auch 93,00 Gold, 7,00 Silber; 89,61 Gold, 10,05 Silber gefunden. Australisches Gold enthielt durchschnittlich 3—4% Silber auch etwas Wismuth; afrikanisches wechselte zwischen einem Gehalte an Silber, von 1½—11, auch 15% Silber; mitunter auch mit einem geringen Kupfergehalt. Auch das, außer Californien, im übrigen Nordamerika vorkommende Gold wechselt sehr, so daß Boussingault sieben verschiedene Verhältnisse, nach denen sich das Gold mit Silber (von 2—26%) verbunden, auffand. Rose fand in einem Golde von Columbia 23,12 Silber, 0,03 Kupfer, im sibirischen Golde den Silbergehalt gegen ¼ und 10½% wechselnd; auch etwas Kupfer und Eisen z. B. von Beresow: 93,78 Gold, 05,94 Silber, 0,08 Kupfer, 0,04 Eisen. Gold vom Ural zeigte z. B. einen Gehalt von 28,30 Silber nebst 0,84 (Kupfer und Eisen) und am Schlangenberge ist sogar Gold mit 36,0 Silber gefunden worden. Dieses so wie überhaupt das speisgelbe Gold, welches über 20% Silber enthält, wird von mehren Mineralogen unter dem Namen „Elektrum" von den übrigen Arten des Goldes abgesondert. Das güldische gediegene Silber, ebenfalls vom Schlangenberge in Sibirien, besteht aus 28,0 Gold und 72,0 Silber. Die Untersuchungen von Rose, welcher 23 verschiedene Proben, von meist verschiedenen Fundorten bezogen, zerlegte, und darin von 60,49—98,96 Gold und 38,74—0,16 Silber in den verschiedensten Abstufungen, meist mit etwas Kupfer und Eisen fand, haben gelehrt, daß das Gold keine gesetzmäßige Verbindung mit dem Silber bildet, daß ferner an ein und demselben Fundorte, verschiedene Mischungsverhältnisse vorzukommen pflegen. Mitunter findet sich in Sibirien und Brasilien platinhaltiges Gold, welches sich durch seine etwas ins Graue spielende Farbe auszeichnet. Palladiumgold findet sich zu Sorpeto in Brasilien, welches 85,98 Gold, 9,85 Palladium, 4,17 Silber enthält. Rhodiumgold mit 34—43% Rhodium findet sich in Mexiko. Wismuthgold von 12,4—12,9 spec. Gew. hat man unter dem Waschgold von Rutherford-County in Nordamerika zugleich mit Platin gefunden.

Goldamalgam von weißer Farbe in erbsengroßen, leicht zerdrückbaren Kugeln fand sich unter dem Platinerz von Columbia und zeigte sich aus 38,39 Gold, 5,0 Silber und 57,30 Quecksilber bestehend.

Als andere Goldverbindungen sind ferner noch die Tellurerze (Schrifttellur, Weißtellur, Blättererz) zu erwähnen, welche neben anderen Metallen in verschiedenen Abstufungen von 6—30% Gold enthalten, außerdem führen

sie Silber, Blei, zum Theil Kupfer, Antimon, theils Schwefel, hauptsächlich aber Tellur (die genauere Zusammensetzung und Beschaffenheit siehe beim „Tellur").

Das reine Gold besitzt die ihm eigenthümliche gelbe Farbe und einen hohen metallischen Glanz. Das spec. Gew. desselben beträgt in geschmolzenem Zustande 19,20, nach Rose 19,27—19,31, in gehämmertem 19,3 bis 19,4; das spec. Gew. des durch Eisenvitriol gefällten Goldpulvers 19,75 bis 20,68, das durch Kleesäure gefällte Goldpulver 19,49. Sein Schmelzpunkt liegt bei 1102°, also zwischen dem des Silbers und Kupfers; in geschmolzenem Zustande hat es eine bläulich grüne Farbe. Es ist in reinem Zustande weicher, als Silber und fast so weich wie Blei; jedoch ist seine Zähigkeit so bedeutend, daß es sich zu sehr dünnem Draht ausziehen läßt; 1 Gramm Gold kann einen Draht von 500 Fuß Länge liefern und das Blattgold hat ungefähr die Dicke von $^1/_{100000}$ Zoll, kann aber noch viel dünner erhalten werden und läßt sich sogar zu $^1/_{370000}$ Zoll Stärke ausschlagen; mit 1 Gramm Gold läßt sich eine Fläche von 56,75 Quadratzoll bedecken. Auf Silber wurde sogar ein Goldüberzug erzeugt, der nur $^1/_{12,000,000}$ Zoll Dicke besaß, und doch völligen Zusammenhang zeigte. Die absolute Festigkeit des Goldes wurde durch Goldstäbe von einem hannoverschen Quadratzoll Querschnitt bestimmt, indem man sie so lange belastete, bis sie zerrissen. Dazu waren bei feinem geglühten Golde 21500 Pfd., bei hart gezogenem, feinem Golde 24,400 bis 40000 Pfd., bei geglühtem 14karätigen Golde 83000—96700 Pfd. erforderlich.

Weder bei gewöhnlicher Temperatur noch in der Glühhitze verbindet sich das Gold mit Sauerstoff, ebenso wenig wirkt feuchte Luft auf dasselbe, weshalb man Gegenstände, welche vor Oxydation geschützt sein sollen, vergoldet. Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure zeigen keine Einwirkung auf dasselbe, aber Chlor und Gemische, welche Chlor entwickeln, wie Königswasser, Chromsäure und Salzsäure lösen es auf. Alkalien vermögen ebenfalls nicht, es aufzulösen. Mit Schwefel verbindet es sich auf trocknem Wege nicht und behält daher seinen Glanz, wenn es der Einwirkung von Schwefelwasserstoff ausgesetzt wird. Durch Schmelzen mit Borax wird es blaßgelb und mit Salpeter zusammengeschmolzen mehr hochroth.

Die Gewinnung des reinen Goldes aus seinen natürlichen Vorkommnissen ist je nach den verschiedenen Fundorten eine verschiedene. Die größte Menge wird aus dem Goldsande oder verwitterten goldhaltigen Felsarten gewonnen. Ist das Gold von festem Gestein eingeschlossen, so muß dieses zuerst zerkleinert werden. Bei ersterem Vorkommen reicht ein Auswaschen und Schlämmen aus, um die fremden Theile zu entfernen, welches bei den zerkleinerten Erzen erst nachher erfolgen kann. Ist das goldführende

Gestein oder älters Schwemmland reich an Metall, so pflegt man nur zu waschen, hat man aber ärmeres Gestein, so sucht man eine größere Ausbeute dadurch zu erzielen, daß man noch ein Amalgamationsverfahren hinzufügt, wiewohl es in allen Fällen, um die Erze auf ihren Gesammtgehalt auszubeuten, vortheilhaft ist, weshalb man es auch für goldreiche Erze anwendet.

Das Verwaschen des Goldes geschieht auf sogenannten Waschherden und Siebtrögen, auch ganz einfach in hölzernen Näpfen und wird fast immer vorgenommen, selbst wenn auch die goldführenden Erze später einer Amalgamation oder Verquickung unterworfen werden. In Südamerka bedient sich der Goldwäscher eines runden trichterförmigen Gefäßes, (Batea genannt), welches in der Mitte mit einer Vertiefung versehen, von Holz oder Blech angefertigt ist und eine Pfanne darstellt. (Siehe Figur 49). In Australien und Californien benutzt man hölzerne oder eiserne Kästen von 6—7 Fuß Länge, unter denen ein paar gebogene Hölzer befestigt sind, welche zum Schaukeln dienen. (Siehe Figur 50.) Mitunter hängt man den Behälter an Tauen auf, die man an geneigt stehenden Pfählen befestigt; in beiden Fällen giebt man dem betreffenden Kasten, an dessen oberem Ende ein Rost oder Sieb angebracht ist, auf welches man den Sand schüttet, eine geneigte Lage, damit Wasser und Schlamm abfließen können.

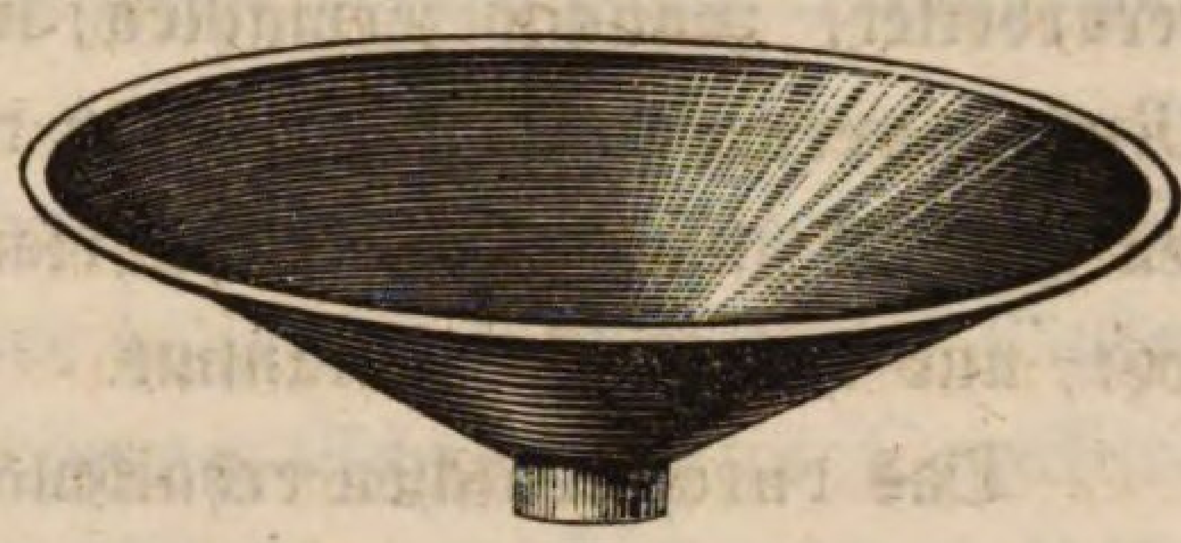


Fig. 49.

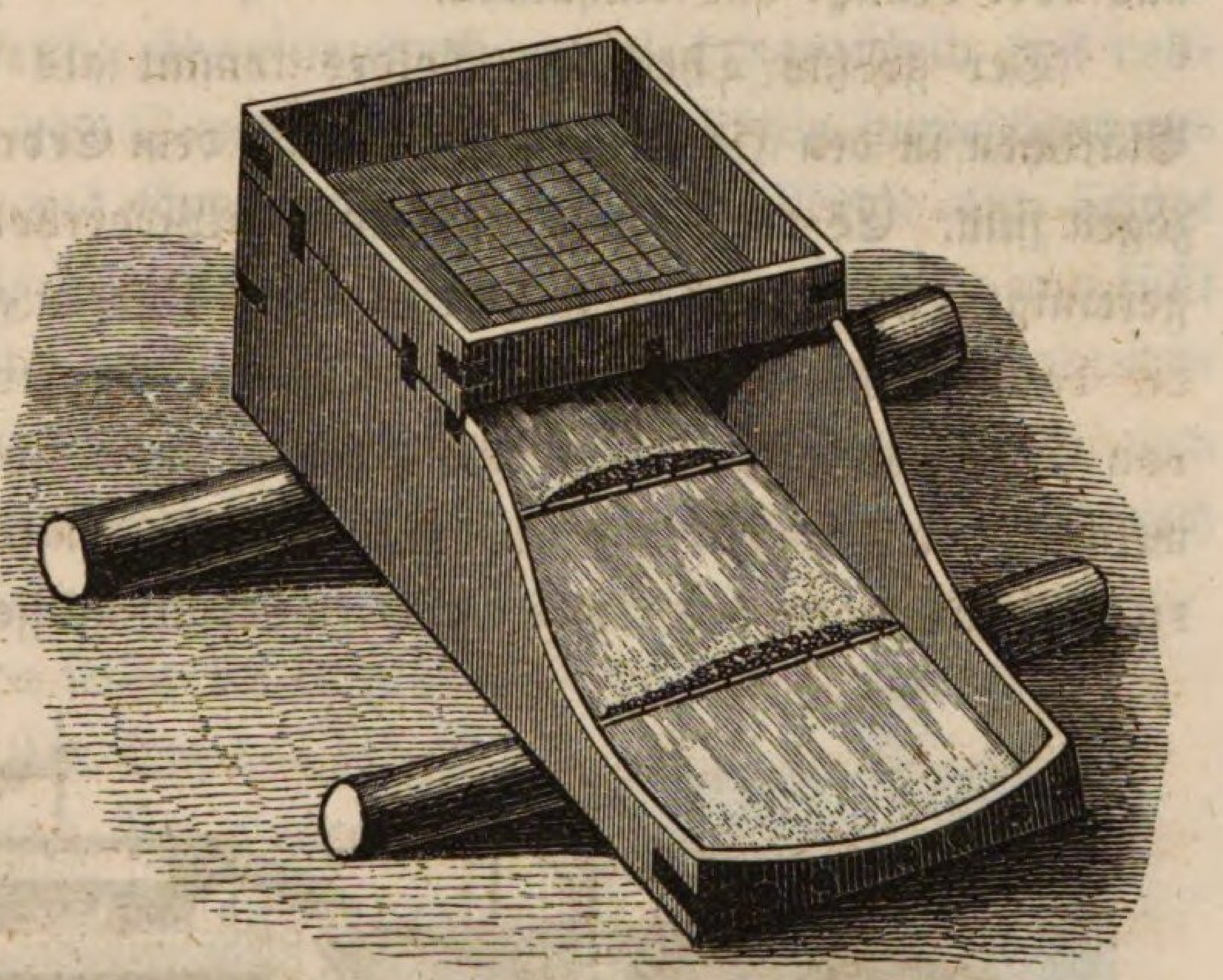


Fig. 50.

Auch hat man zusammengesetzte Apparate zum Waschen und Sieben des Goldsandes, in denen sich Walzen, die mit Zapfen besetzt sind, drehen oder vielmehr durch eine Kurbel in Bewegung gesetzt werden. In Brasilien bedienen sich die Neger großer langer Schalen oder auch hölzerner Tröge; in Ungarn geschieht es in Schlämmteichen, indem man den Sand in die obere Abtheilung des Teiches bringt und einem Wasserstrom aussetzt und, nachdem das Erz von fremdartigen Theilen größten Theils befreit ist, zu weiterem Verwaschen flache hölzerne Gefäße benutzt oder das Gold durch Amalgama-

tion auszieht. Am Ural bedient man sich ähnlicher Apparate wie in Californien, die jedoch etwas verwickelter sind und deren Haupttheil aus einem durchlöcherten conischen Cylinder von Eisenblech besteht, welcher durch Wasserkraft in Bewegung gesetzt wird. Hat die Natur nicht eine solche Zerkleinerung vorgenommen, daß das Golderz gewaschen werden kann, oder ist vielmehr das Gold in festes Gestein eingeschlossen, so muß die Zerkleinerung durch Quetsch- und Stampfwerke bewirkt werden.

In Südamerika wird z. B. mit goldhaltigem Schwefelkies auf Gold verarbeitet, zunächst zermahlen, in Sümpfen abgeschlämmt, in hölzernen Mulden verwaschen und nachdem dies mehrere Male wiederholt ist, in Haufen gestürzt und ein halbes Jahrlang und darüber der Verwitterung ausgesetzt, und abermals geschlämmt.

Das durch Waschen erhaltene Gold ist keineswegs rein, sondern noch sehr mit Sand und anderen Metallen vermischt, so daß ein weiteres Reinigen durch Waschen oder durch Verquicken mit Quecksilber erforderlich ist. Am Ural sucht man entweder die fernere Verunreinigung nach dem Waschen und Trocknen auf mechanischem Wege zu entfernen oder man schmelzt das Gold aus oder benutzt das Anquicken.

Der größte Theil des Goldes kommt als Goldstaub oder in kleinen Blättchen in den Handel, welche einfach dem Erdreich durch Verwaschen entzogen sind. Es wird durch mehrmalige Wiederholung des Waschens so weit gereinigt, daß es nur geschmolzen und in Barren gegossen zu werden braucht, die dann aber mehr oder weniger Silber, Kupfer und gewöhnlich Spuren von Eisen enthalten. Zuweilen wendet man schließlich das Anquicken an, welches, wie erwähnt, in allen Fällen vortheilhaft ist, wiewohl man immer die Beschaffenheit des Erzes dabei zu berücksichtigen hat.

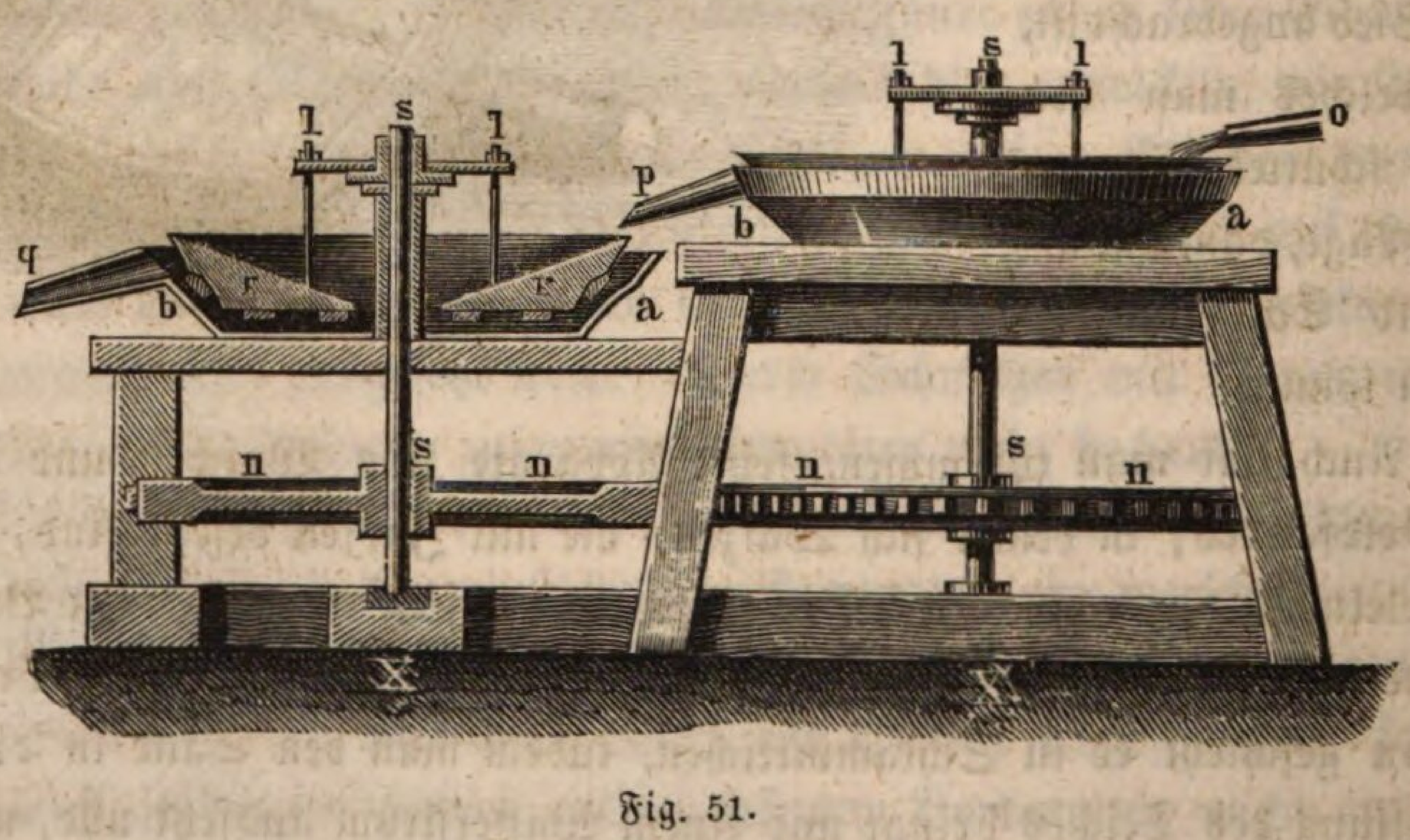


Fig. 51.

Um das Anquicken auszuführen oder vielmehr das Gold aus dem Goldsande auszuziehen, bedient man sich in den meisten Amalgamirwerken der

sogenannten Quick- oder Goldmühlen, in denen der durch Wasser aufgeschwemmte Sand mit Quecksilber in vielfache Berührung kommt. Eine solche Mühle ist in Figur 51 in äußerer Ansicht S und im Durchschnitt S' abgebildet. Dieselbe besteht aus einem gußeisernen Behälter a b, in welchem ein hölzerner Rührer r r beweglich ist, welcher aber von dem äußeren Behälter einen Zoll weit entfernt und unten mit stumpfen eisernen Messern besetzt ist. Der hölzerne Rührer oder Läufer r r steht durch zwei eiserne Arme l l mit der Welle s in Verbindung. Auf der Welle s befindet sich das Zahnrad und in dieses greifen andere Räder ein, welche durch Wasser- oder Dampfkraft in Bewegung gesetzt werden.

Man läßt nun das Material, welches angequickt werden soll, über eine Rinne in die trichterförmige Vertiefung des hölzernen Rührers oder Läufers der ersten Mühle fließen, in dessen gußeiserner Schale a b sich Quecksilber befindet. Die unten an dem Läufer angebrachten vorspringenden Leisten oder Messer rühren die vertheilten Erztheilchen beständig auf; das schwere Gold sinkt zu Boden und wird vom Quecksilber zu einem flüssigen Amalgame gelöst; jedoch geschieht dieses nicht ganz, und daher leitet man den Schlamm durch eine andere Rinne p in eine zweite Mühle und von dort in mehrere andere, welche terrassenförmig übereinanderstehen, bis das Gold fast vollständig entzogen ist. Ist das Quecksilber der ersten Mühle hinreichend gesättigt, so entfernt man das Amalgam aus der ersten Mühle und bringt das Quecksilber der niedriger stehenden Mühle in die höher stehende und füllt die letztere von Neuem mit Quecksilber. — Die Menge des zu verwendenden Quecksilbers muß sich nach der Beschaffenheit des Erzes richten. Aus armen Erzen kann durch Anquicken 8mal so viel Gold gewonnen werden, als durch Waschen. Man muß jedoch den Gehalt der Erze in Betracht ziehen, da selbst bei sorgfältigstem Betriebe auf je 1000 Ctr. Erz 1—1$^1/_2$ Pfd. Quecksilber verloren gehen. Bei armen Erzen thut man daher am Besten, sie erst zu verwaschen und den concentrirten Schlich zu amalgamiren. Ein anderer sehr einfacher Amalgamirapparat ist in Figur 52 dargestellt, welcher aus einem eisernen Cylinder C besteht, in dem sich ein schaufelradförmiger Rührer r befindet, der an einer stehenden Welle s befestigt ist und durch eine Kurbel m in Bewegung gesetzt wird. Das

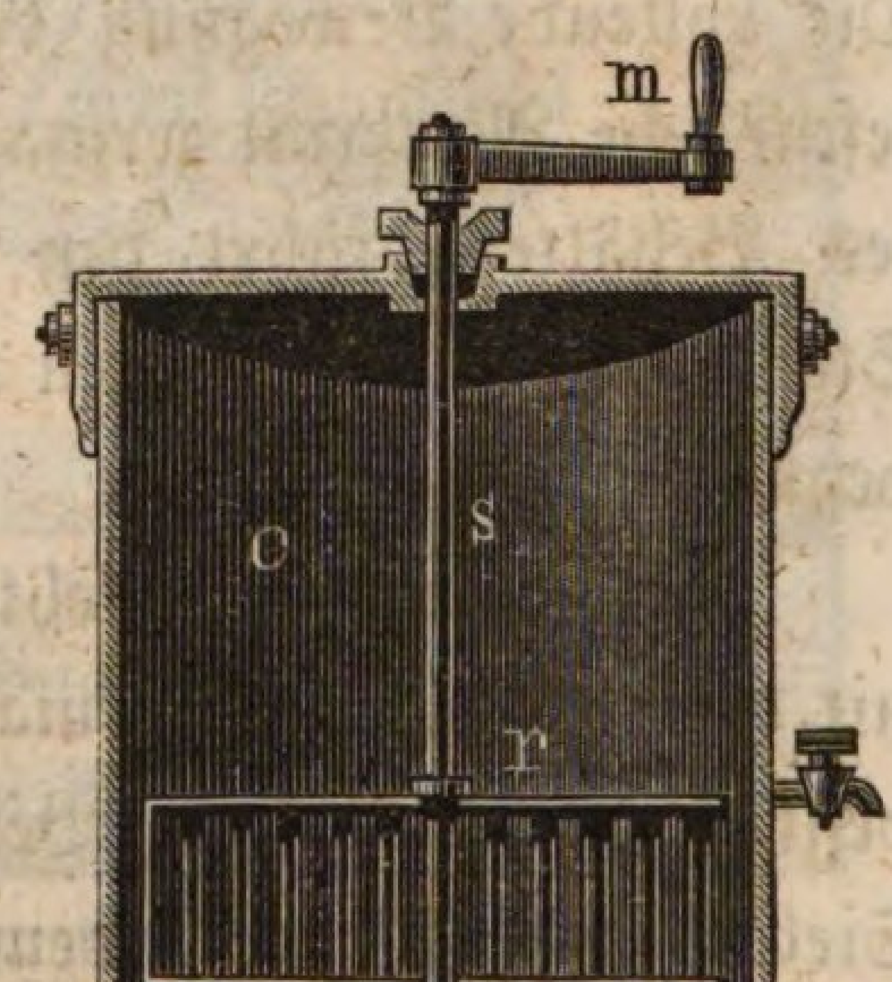


Fig. 52.

zerkleinerte Erz läßt man, nachdem man eine hinreichende Menge Quecksilber in den Apparat gebracht hat, in Wasser vertheilt, einfließen und setzt das Rührwerk in Bewegung. So wie das Quecksilber sich des Goldes bemäch-

tigt hat, läßt man den Schlamm durch den Hahn ablaufen, hebt das Amalgam aus dem Apparat und füllt den Cylinder von Neuem.

Derartige Apparate sind verschieden construirt, namentlich hat man auch solche hergestellt, welche zugleich zum Zermahlen, Waschen und Amalgamiren der Golderze resp. des Goldes dienen. Selbst tragbare Amalgamirapparate sind in Anwendung gebracht worden, deren einzelne Beschreibungen hier zu weit führen würde. Jedoch soll die Beschreibung eines zum Zermahlen, Waschen und Amalgamiren des goldhaltigen Quarzes dienende Maschine von Belford hier nicht unterlassen werden.

Der erste Theil dieser Erfindung besteht in der Anwendung einer Kugel zum Pulvern des Quarzes oder Erzes. Die Kugel befindet sich in einem kreisrunden Behälter, deren Achse eine derartige Bewegung hat, daß sie einen Kugelring um eine imaginäre feste Achse beschreibt, ohne jedoch die Behälter in Rotation zu versetzen. Der Behälter hat eine solche Form, daß sich die Kugel beinahe ganz an seine Seiten anschließt. Da die erwähnte imaginäre Achse vertikal steht, so muß der Boden des Behälters sich stets in gleicher Neigung befinden, und da die Lage des Behälters sich beständig ändert, so werden sämmtliche Punkte irgend eines von ihrer Achse beschriebenen Kreises, der Reihe nach die untersten Punkte dieses Kreises, indem sich jeder Punkt so bewegt, als befände er sich in einer kreisrunden geneigten Ebene. Diese Kugel sinkt vermöge ihrer Schwere stets in die tiefste Stelle des Behälters herab. Da jedoch jeder Punkt im Kreise des Behälters, worin die Kugel liegt, zu steigen beginnt, sobald er an der Kugel vorüber gegangen ist, so äußert er das Bestreben die Kugel mitzunehmen, weshalb die letztere bei ihrem Bestreben die tiefste Stelle zu behaupten, in Rotation gesetzt wird. Die rollende Bewegung der Kugel aber ist es, welche das in dem Behälter befindliche Material zermalmt und zermahlt. Die eigenthümliche Bewegung des Behälters führt den Quarz oder das Erz beständig der wirksamen Stelle der Kugel entgegen und erhält die ganze Masse in fortwährender Bewegung.

Die Erfindung besteht ferner in der Verbindung eines äußeren Behälters mit dem erwähnten Zermahlungsbehälter, welcher sich mit dem letzteren bewegt. Dieser äußere Behälter ist durch eine Oeffnung, welche durch ein Sieb geschützt ist, mit dem andern Behälter verbunden und enthält Quecksilber zum Amalgamiren des Goldes. Ein constanter Wasserstrahl fließt in den Zermalmungsbehälter und wäscht, durch die Wirkung der Kugel unterstützt, alle zermahlenen Steine über das Sieb, durch welches die Theilchen in die äußere Pfanne herabsinken, wo das Gold, mit dem Quecksilber amalgamirt wird, während Quarz und andere fremde Körper durch das Wasser weggewaschen werden. Die Erfindung betrifft endlich noch eine Vorrichtung, um

der allzugroßen Centrifugalkraft, welche die Kugel durch die Rotation erhält, vorzubeugen.

Figur 53 liefert eine solche Maschine in senkrechtem Durchschnitt. A ist das Maschinengestell, B die vertikale Treibwelle, welche mittelst eines um die Rolle C geschlagenen Riemens durch irgend eine Triebkraft in Rotation gesetzt wird. E ist der gußeiserne runde Amalgamirbehälter, welcher zur Aufnahme der Achse F mit einer Art Nabe a versehen ist. G ist der Zermalmungsbehälter, welcher eine Rinne von kreisförmigem Querschnitt bildet, worin die Kugel rollt. Der in die Höhe stehende Theil H des Behälters ruht auf einer Anzahl von Trägern b b, welche vom Boden des Behälters E' hervorragen, und ist mit einer Nabe e versehen, welche genau an die Achse anschließt und auf der Nabe a liegt. Beide Behälter sind an einander und an die Achse befestigt. Der in die Höhe stehende Theil H des Behälters G ist offen, indem die Nabe nur durch radiale Arme mit dem Trog verbunden ist, während die Oeffnung von einem Siebe L bedeckt wird.

Das obere Ende der Achse F ist mittelst eines Oehres e in einen Haken d eingehängt, und ist an dieser Stelle nach allen Richtungen frei beweglich; das untere Ende der Achse ist durch eine Kurbel mit der Welle B verbunden. Diese Kurbel besteht aus einer Stange, welche rechtwinklig zum Zapfen J in einem Loche des Blockes D frei verschiebbar ist. Zwischen dem Blocke D und einer Schulter in der Nähe desjenigen Endes der Stange I, mit welchem die Achse F verbunden ist, befindet sich eine Feder g und eine andere Feder h ist zwischen diesem Block und einer Schulter an dem entgegengesetzten Ende der Stange angebracht. Beide Federn wirken von dem Blocke aus schiebend. Die Kugel K kann aus massivem Gußeisen bestehen, oder des bequemeren Transportes wegen hohl gegossen sein; die Höhlung kann dann mit schweren Stoffen angefüllt werden.

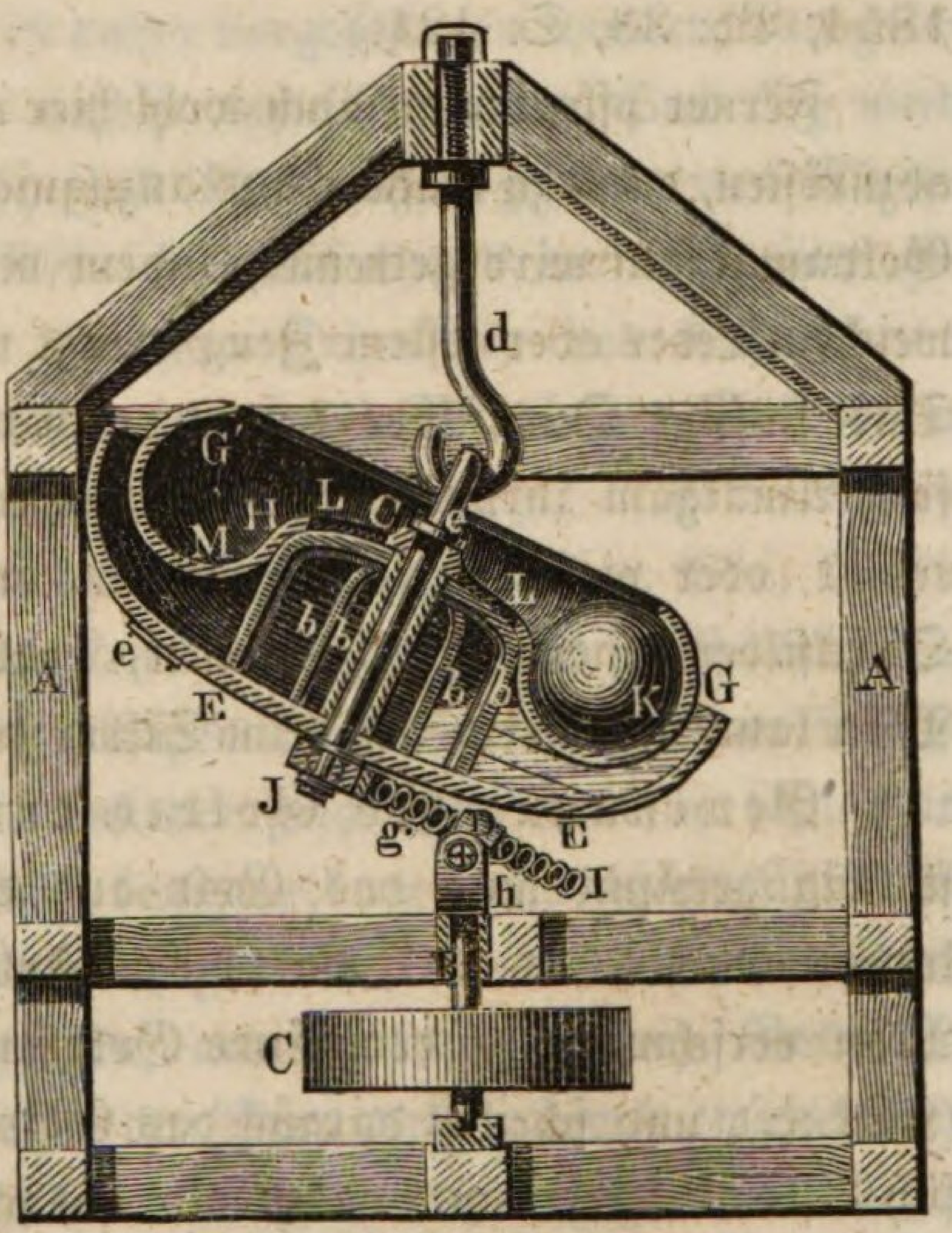


Fig. 53.

Die Wirkungsweise der Maschine ist folgende: der Goldquarz kommt, in kleine Stücke zerschlagen, in geeigneter Quantität in den Behälter G und wird daselbst der Einwirkung der Kugel K ausgesetzt. Letztere paßt dergestalt an den Kanal M, daß unter und an den Seiten der Kugel der nöthige

Raum zum Zerreiben und Zermahlen bleibt. Der in den Trog G fließende Wasserstrahl schwemmt alle fein pulverisirten Theilchen durch das Sieb L in den Behälter E, worin Quecksilber enthalten ist. In Folge der dem letzteren mitgetheilten eigenthümlichen Bewegung kommt jedes Goldtheilchen mit dem Quecksilber in Berührung, und wird mit demselben amalgamirt, während der Quarz durch das beständige Ueberfließen an der unteren Kante des Behälters E hinweg gewaschen wird. Das Amalgam wird durch die Klappe oder Thür J aus dem Behälter entfernt. Der Centrifugalkraft der Kugel, welche die unterste Seite des Behälters von dem Mittelpunkte zu entfernen strebt, wirkt in gewissem Grade, wenn auch nicht vollkommen, die eigene Schwere der Kugel entgegen, welche die Kurbel zu verlängern strebt, während die Centrifugalkraft das Bestreben äußert, sie zu verkürzen. Die Verkürzung der Kurbel reducirt die Größe der Bewegnng des Behälters, vermindert seine Neigung und wirkt somit der Centrifugalkraft entgegen. Die Federn g und h gestatten die Verlängerung und Verkürzung der Kurbel, erhalten sie in der geeigneten Länge und dienen zugleich dazu, die Stöße der Maschine beim Anhalten und Anlassen aufzufangen. (Dinglers Journal 1854, Bd. 33, S. 421.)

Ferner pflegt man auch wohl hier und da goldhaltigen Schwefelkies erst abzurösten, dann zu mahlen und anzuquicken. Das durch Anquicken gewonnene Goldamalgam wird getrennt, indem man die flüssige Masse in Beutel von weichem Leder oder festem Zeug bringt und einem starken Druck unterwirft. Das flüssige Quecksilber dringt durch die Poren des Zeuges, während das feste Amalgam zurückbleibt, aus welchem man das Gold durch Ausglühen erhält oder vielmehr durch Destillation in geschlossenen Gefäßen um das Quecksilber wieder zu gewinnen, indem man dessen Dämpfe verdichtet. Man kann sich hierzu der beim Silber erwähnten Apparate bedienen.

Gewinnung des Goldes durch Verschmelzung. Sehr vollständig gewinnt man das Gold aus dem Goldsande durch Ausschmelzen, indem man 25 — 30 mal mehr Gold, als durch Verwaschen gewinnt. Man verschmelzt zu dem Ende Goldsand, in Eisenhohöfen mit Flußmitteln (Kalk ꝛc.), und scheidet daraus das Gold mittelst Schwefelsäure aus, indem sich Vitriol bildet und das Gold als schwarzes, unlösliches Pulver zurückbleibt. Ist der Sand nicht eisenhaltig, so setzt man Eisenoxyd hinzu; aber trotzdem, daß dieses Verfahren sogar im Kupferschmelzofen 87mal mehr Gold geliefert hat, als durch Verwaschen auf Heerden erlangt werden kann, ist dieses Verfahren noch nicht eingeführt worden.

Zur Gewinnung des Goldes aus seinen Erzen wendet man ferner auch noch ein anderes Verfahren an, nämlich die sogenannte Eintränkarbeit, wonach die Erze, goldhaltige Schwefelmetalle, Schwefelkiese, Arsenkiese,

geröstet und dann mit passenden Zuschlägen einer Schmelzung unterworfen werden, um einen goldhaltigen Rohstein zu erhalten, welcher, geröstet mit Bleiglätte oder Blei, in Blöcken geschmolzen wird und ein goldhaltiges Werkblei liefert, aus welchem das Gold durch Abtreiben (siehe Blei) mit einem Gehalt von Silber, etwas Kupfer und anderen Metallen erzielt wird. Bei goldhaltigen Kupfererzen hat sich gezeigt, daß das Gold, wenn man goldhaltiges Schwarzkupfer mit Blei antrifft, dann absaigert, sich nur zum Theil mit dem Blei verbindet; es ist daher das Anquicken vorzuziehen. Sind Bleierze oder kupferhaltige Bleierze goldhaltig, wie z. B. die zu verschmelzenden Erze aus dem Rammelsberge am Harz, so werden erst alle früher angegebenen Prozesse der Blei- und Silber-, sowie der Kupfer- und Silberscheidung vorgenommen, und sodann wird das goldhaltige Silber geschieden.

Durch das Verbleien lassen sich namentlich arme Erze ausbeuten, so auch die beim Waschen und der Amalgamation der Golderze über die Halde gestürzten Materialien, welche noch einen bedeutenden Theil Gold, in Verbindung mit Schwefel und anderen Substanzen, enthalten. Letzteres Gold geht aber selbst bei den mit größter Sorgfalt ausgeführten Prozessen verloren. Um diesen Verlust nicht zu erleiden, ist daher vorgeschlagen worden, das goldhaltige Erz ebenfalls zu rösten und nachher zu schmelzen. Das Erz wird vor dem Rösten in Stückchen von 1/4 Zoll Durchmesser zerkleinert. Die so zubereiteten Erze werden in einem Röstofen geröstet und dann in einen geräumigen Flammenofen, wie man ihn zum Schmelzen des Kupfersteins anwendet, gethan, für welchen Zweck man auf 20 Ctr. Erz 1 Ctr. Flußspath, der vorher in kleine Stückchen zerschlagen ist, zusetzt. Ist die Masse in Fluß gerathen, so trägt man durch die geöffnete Thür 1 Ctr. Blei, Glätte oder Bleiglanz und 1/2 Ctr. Eisenschlacken von beliebiger Beschaffenheit ein, und endlich 22 Pfd. Braunstein nebst einigen Schaufeln voll kleiner Stein- und Holzkohlen. Nachdem der Ofen wieder geschlossen worden, läßt man die ganze Füllung in gehörigen Fluß kommen, wozu durchschnittlich drei Stunden erforderlich sind. Nach abermaligem Oeffnen des Ofens werden, wie gewöhnlich, die Schlacken abgezogen, und man findet dann Gold mit Blei verbunden. Man kann nun, ohne den Ofen auszuräumen, wieder eine neue Charge gerösteten Erzes geben, die man mit dem flüssigen Metall gehörig vermengt und welcher man abermals 1 Ctr. Flußspath zusetzt. Ist die Masse bei geschlossenem Ofen wieder gehörig in Fluß gekommen, so setzt man dieses Mal die Hälfte der Zuschläge zu; d. h. 1/2 Ctr. Blei (Glätte oder Bleiglanz), 1/4 Ctr. Eisenschlacken und 10—11 Pfund Braunstein. Nach dreistündigem Feuern zieht man wieder die Schlacken ab und kann nun wieder 20 Ctr. Erz beschicken, bis vier oder fünf Chargen eingeschmolzen worden sind. — Nach der letzten Schmelzung sticht man das Werkblei, welches

alle in dem Erze vorhandenen Goldtheilchen enthält, in eiserne Eingüssen ab, und nimmt dann die Scheidung durch Abtreiben oder andere geeignete Prozesse vor.

Zu bemerken ist, daß man sich hinsichtlich der Menge von Fluß und Zuschlägen nach der Beschaffenheit des zu behandelnden Erzes zu richten hat.

Goldhaltige Arsenkiese lassen sich im Wesentlichen ebenso verarbeiten, wie die Schwefelkiese; sie werden nach dem Abrösten des Arseniks durch Waschen, Anquicken oder durch Verschmelzen verarbeitet.

Verbindungen von Gold und Tellur lassen sich auch durch Eintränkarbeit verarbeiten. Am besten soll man Gold und Tellur aus den Tellurerzen gewinnen, wenn man die Schlieche mit Salzsäure behandelt, um die kohlensauren Verbindungen zu entfernen, dann mit Schwefelsäure kocht und die Lösung verdünnt, Salzsäure zusetzt, um Telluroxyd (siehe dieses unter „Tellur") zu lösen und Chlorsilber zu fällen. Das Tellur läßt sich dann in metallischem Zustande aus der sauren Flüssigkeit durch metallisches Zink abscheiden. Der in Schwefelsäure unlösliche Rückstand wird mit seinem gleichen Gewicht Bleiglätte und $^3/_4$ Th. einer Mischung von gleichen Theilen Potasche, Soda, Kreide und Kohle eingeschmolzen, wobei man einen Bleikönig erhält, aus welchem sich das Blei durch Abtreiben ausscheiden läßt, während Gold und Silber zurückbleiben.

Endlich lassen sich manche arme Erze nicht mit Vortheil nach den bisher besprochenen Verfahrungsarten ausbeuten, aber sich in der Weise zu Gute machen, daß das Gold durch Chlor gelöst wird, indem man abgeröstete Erze in hölzernen Bottichen, welche im Innern verpicht sind, mit Chlorgas oder auch mit Chlorwasser, oder einer angesäuerten Chlorkalklösung behandelt. Hierdurch wird das Gold gelöst und in Chlorgold verwandelt, welches sich durch Auswaschen entfernen läßt, wobei man von 20 Ctr. ungefähr 15 Cubikfuß Flüssigkeit erhalten soll. Das Gold wird aus dieser Lösung dann durch Eisenvitriol niedergeschlagen. Dieses Verfahren dürfte manche andere Methode verdrängen und wird auch schon bereits im Großen angewendet, z. B. wie bei alten Rückständen von gerösteten Arsenerzen, welche man als nutzlos betrachtete, und von $^1/_{24}$—$^1/_8$ Loth im Ctr. von 110 Pfd. enthalten. Man erwärmt im Winter die Rückstände, um die Einwirkung des Chlors zu befördern, auf 10—12^0 und behandelt das Erz in Mengen von 3—4 Ctr. 5—6 Stunden lang mit Chlor. Das aus der Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelgold wird zur Entfernung des Schwefels in Tiegeln geröstet und dann mit Borax zusammengeschmolzen, wiewohl die Fällung mit Vitriol einfacher ist.

Man soll aus Kiesen, welche zuvor geröstet und durch Behandlung mit

Schwefelsäure von Eisen, Zink, Kupfer rc. befreit worden sind, mittelst Chlorwasser noch $^{1}/_{10,000}$ Gold ausziehen können.

Das nach den vorstehenden Methoden erhaltene Gold führt kleine Beimengungen von anderen Metallen und stets Silber; es ist daher nöthig, mit demselben eine Reinigung vorzunehmen, die nach verschiedenen Methoden der Goldscheidung, und zwar sowohl auf trocknem, als auf nassem Wege ausgeführt wird. Die Scheidung auf trocknem Wege gewährt keine völlige Trennung, sondern nur eine Anreicherung des goldhaltigen Silbers; sie wird mittelst Schwefel und Bleiglätte vollbracht, theils mittelst Schwefelantimon, wie es früher die Goldarbeiter zu thun pflegten, oder durch Cementation. Das goldhaltige Silber wird mit $^{1}/_{7}$ Schwefelpulver gemischt, in einen glühenden Kohlentiegel eingetragen und mit Kohlenpulver bedeckt; der Tiegel wird 2—$2^{1}/_{2}$ Stunden in einer schwachen Glühhitze erhalten, bei welcher aber keine Schmelzung eintreten darf. Es bildet sich nun Schwefelsilber. Hierauf wird der Tiegel eine Stunde lang gehörig heiß gehalten und man streut auf die nun geschmolzene Masse Bleiglätte 1—$1^{1}/_{2}$ Loth für die Mark oder für jedes Pfund der Legirung 2—3 Loth. Nachdem alle Glätte zugesetzt worden ist, läßt man den Tiegel erkalten, und findet dann zwei verschiedene Massen in demselben: einen Metallkönig und Schwefelmetalle, Plachmal genannt, welches durch Hammerschläge von dem Metallkönig getrennt wird; denn wenn das durch Einwirkung des Schwefels gebildete Schwefelsilber mit Bleioxyd in Berührung kommt, so verbrennt ein Theil des Schwefels zu schwefliger Säure, während ein anderer Theil sich mit dem Blei verbindet. Durch jedes M. G. Bleioxyd werden daher 2 M.=G. Silber aus ihrer Verbindung mit dem Schwefel wieder abgeschieden, und vereinigen sich wieder mit dem Golde, mit dem sie zu einem Metallkönig zusammenfließen. Es bleibt aber in dem Plachmale noch $^{1}/_{6}$—$^{1}/_{7}$ Gold zurück (oder 14—17%), es wird daher, um auch dieses zu gewinnen, Bleiglätte aufgestreut und auch dieses mehrere Male wiederholt, und zwar so oft, bis das Plachmal kein Gold mehr enthält. Die Metallkönige werden sodann granulirt mit Schwefel behandelt rc., bis das Gold in denselben nahe $^{1}/_{4}$ des Gewichts ausmacht; dann wird das goldhaltige Silber fein gebrannt, um den Schwefel und Spuren von Blei zu entfernen, endlich granulirt und der Quartirung (siehe weiter unten) oder einer Scheidung auf nassem Wege unterworfen. Eine andere Scheidung auf trocknem Wege kann durch Schwefelantimon erreicht werden und wird Scheidung durch „Guß und Fluß" genannt. Sie beruht darauf, daß das Gold eine größere Verwandtschaft zum Antimon, als zum Schwefel zeigt, während beim Silber das Umgekehrte stattfindet. Eine Goldlegirung (Gold, Silber, Kupfer u. s. w.) wird zu dem Ende in einem Graphittiegel bis zum Schmelzen erhitzt und

dann gepulvertes Schwefelantimon eingetragen. Die geschmolzene Masse wird in ein mit Oel ausgestrichenes gußeisernes Gefäß (Gießpuckel) eingegossen. Nach dem Erkalten findet man die Masse in 2 Schichten gesondert, und zwar unten Antimongold, oben das Plachmal, ein Gemenge von Schwefelsilber, (auch Schwefelkupfer, wenn solches vorhanden war) mit überschüssigem Schwefelantimon. Man trennt beide Schichten durch einige Hammerschläge und schmelzt das Plachmal noch einige Male, bis sich beim Erkalten kein Antimongold mehr absetzt. Die Gesammtmenge des Letzteren wird unter der Muffel in einem Rostscherben geröstet oder vor dem Gebläse eingeschmolzen, bis sämmtliches Antimon sich oxydirt und verflüchtigt hat, während das reine Gold zurückbleibt. Das zurückbleibende Gold wird mit $^1/_4$ Salpeter, $^1/_2$ Borax und $^1/_4$ Glaspulver zusammengeschmolzen. Auch schmelzt man das goldhaltige Antimon sogleich mit Salpeter, wobei sich eine Schlacke von antimonsaurem Kali über dem abgelagerten Golde bildet. Das Plachmal, welches bei der ersten Methode der Scheidung durch Glätte und Schwefel aus Schwefelsilber und Schwefelblei, mitunter auch aus Schwefelkupfer besteht, schmelzt man, um das Silber daraus zu erhalten, in Graphittiegeln mit 25% Eisen ein, wodurch sich bleiisches Silber und ein armer Stein, Schwefeleisen bildet. Das Silber wird vom Blei durch Abtreiben getrennt. Das Schwefeleisen wird nun, da es noch etwas Silber enthält, geröstet, von Neuem mit 20% Eisen geschmolzen, dann mit 30% Glätte behandelt, wobei silberhaltiges Werkblei und silber= und bleihaltige Schlacke fällt, Stein vom Steine, welchen man in die Gekrätzarbeit nimmt, die in einen Krummofen gebracht wird, während man das Werkblei dem Abtreiben unterwirft. Das bei der Scheidung „durch Guß und Fluß" erhaltene Plachmal wird mit Bleiglätte zusammen geschmolzen, Eisen zugesetzt, um ebenfalls einen Stein von Schwefeleisen zu erhalten und das Silber auf diese Weise, mit Blei legirt, zu bekommen und dem Abtreiben unterwerfen zu können.

Die Scheidung durch Cementation wird in der Weise ausgeführt, daß man goldhaltiges Silber in Form von Granalien, oder dünnen Blechen, mit einem Cementirpulver, aus 4 Th. Ziegelmehl, 1 Th. Kochsalz und 1 Th. geglühtem Eisenvitriol bestehend, in einem Tiegel schichtet und 18—24 Stunden einer langsam gesteigerten Hitze aussetzt. Hierbei entwickelt sich durch Einwirkung des Eisenvitriols auf Kochsalz Chlor, welches das Silber in Chlorsilber verwandelt. Dieses zieht in geschmolzenem Zustande in das Ziegelmehlpulver, so daß stets neue Oberflächen der Legirung der Einwirkung des Chlors ausgesetzt werden, wodurch das Gold von dem größeren Theile des Silbers befreit wird. — Das Chlorsilber läßt sich durch Kochsalz und Quecksilber verarbeiten, und das Silber daraus in Form von Silberamalgam gewinnen. Als Cementirpulver kann auch 1 Th. Kochsalz, 1 Th. calcinirter

Eisenvitriol, 1 Th. Alaun und 1 Th. Ziegelmehl benutzt werden. Uebrigens sind diese sämmtlichen Scheidungsmethoden auf trocknem Wege sehr in den Hintergrund getreten. Bei der Trennung auf nassem Wege benutzt man entweder Salpetersäure oder die sogenannte Quartation, oder Schwefelsäure (Affiniren), oder seltener Königswasser. Die Scheidung in die Quart, oder Quartation, (Quartirung) hat daher ihren Namen, daß man früher annahm, daß bei der Scheidung des Goldes vom Silber durch Salpetersäure der Silbergehalt das Dreifache des Goldes betragen müsse und sich außerdem ein Antheil des Silbers der Auflösung entzöge; jedoch hat man sich überzeugt, daß die doppelte Menge Silbers hinreichend ist, um durch starke Salpetersäure aus einer Legirung von Gold und Silber letzteres sämmtlich aufzulösen. Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, daß diese Methode auf der Eigenschaft des Goldes, in Salpetersäure nicht gelöst zu werden, beruht; es ist daher durchaus nothwendig, daß die zur Lösung des Silbers angewandte Salpetersäure (von 1,320 spec. Gew.) von Chlor frei ist, weil sich sonst noch Gold auflösen würde. Ist eine gegebene Legirung reicher an Gold, so daß sie nicht die doppelte Menge von Silber enthält, so muß Feinsilber hinzugesetzt werden, wodurch der Prozeß in größerem Maßstabe ausgeführt, kostspielig wird, sowie denn auch der Verbrauch an Salpetersäure ohnehin einen Aufwand erfordert. Enthält die Legirung auch Kupfer, so muß dieses durch Kupellation mit Blei beseitigt werden. Diese Scheidungsmethode wird, seitdem die folgende mittelst Schwefelsäure eingeführt worden ist, im Großen nicht mehr angewendet, nur im Kleinen, um goldhaltiges Silber zu probiren.

Das Affiniren oder die Goldscheidung durch Schwefelsäure hat vor der Quartirung mehrfache Vorzüge, da sie sowohl einfacher, wohlfeiler, als auch für Legirungen von fast jedem Goldgehalte angewendet werden kann.

Das goldhaltige Silber, welches man aus zusammengesetzten Erzen (nachdem Kupfer und Blei auf die, bei diesen Artikeln angegebene Weise entfernt worden sind) gewinnt, wird durch den sogenannten Affinirungsprozeß in der Weise geschieden, daß man die Legirung mit siedender concentrirter Schwefelsäure behandelt, welche das Silber löst und mit demselben schwefelsaures Silberoxyd (Silbervitriol) bildet, aber das Gold ungelöst zurückläßt. Das goldhaltige Silber wird zunächst durch Schmelzen und Eingießen in Wasser gekörnt, dann (früher) in Gefäßen von Platin, jetzt aber meistens in Kesseln von Gußeisen oder von Porzellan, mit siedender Schwefelsäure übergossen, wobei man die sich entwickelnden Dämpfe von Schwefelsäure und schwefliger Säure in eine hohe Esse treten läßt, oder, um sie zu benutzen, in eine schwefelsaure Kammer leitet. Ist die Legirung kupfer=

haltig, so bildet sich natürlich neben dem Silbervitriol auch Kupfervitriol. Jedoch soll die Legirung nicht über 10% Kupfer und nicht über 20% Gold enthalten. Am vortheilhaftesten soll die Scheidung bei einer Legirung vor sich gehen, die in 16 Th. nicht viel mehr als 4 und viel weniger als 3 Th. Gold, das übrige Silber und Kupfer enthält. Die Schwefelsäure muß einem spec. Gew. von 1,48 entsprechen, und es kommen davon 2 M. G. auf 1 M. G. der Legirung, aus welcher nach Verlauf von 12 Stunden unter Erhitzen sämmtliches Kupfer und Silber gelöst sein werden. Auf der Okerhütte am Harz, wo Silber verarbeitet wird, welches 0,26% Gold enthält, verfährt man in folgender Weise. Man benutzt dort birnförmige Porzellangefäße und erhitzt das Silber darin mit seinem doppelten Gewicht concentrirter Schwefelsäure, indem man die Porzellangefäße äußerlich mit Lehm und Hammerschlag überzieht und in einen eisernen Kessel hineinhängt, welcher vom Feuer umspielt wird, so daß das Erwärmen der Porzellangefäße nur mittelbar geschieht. Nach 6—8 Stunden untersucht man, ob noch Granalien von Metall sich auf dem Boden befinden. Ist dies der Fall, so setzt man das Heizen noch einige Stunden, unter Zugießen von verdünnter Schwefelsäure, fort, läßt darauf dem Golde 5 Stunden lang Zeit und gießt die Lösung des Silbersalzes in eine Bleipfanne ab. Das Gold verbleibt in dem Gefäße, welches man von Neuem mit Silber und Schwefelsäure beschickt, so lange, als der Silbervorrath dauert.

Hat sich alles Gold abgelagert, so bringt man wieder die heißen Lösungen in die Bleipfannen, worin sich die Mutterlauge von der Reinigung des Kupfervitriols durch Krystallisation befindet. Man erhitzt nun die Pfannen durch Dampf, um das Anfangs erstarrende schwefelsaure Silberoxyd aufzulösen, läßt dann die Lösung einige Stunden in Ruhe, damit fein vertheiltes Gold sich ablagert. Die klare Lösung wird dann mittelst eines Hebers in andere, durch Dampf zu erhitzende Bleipfannen (Fällpfannen) abgezogen und das Silber wird in denselben durch eingelegte Kupferbleche in Gestalt kleiner krystallinischer Körner abgeschieden, und diese Abscheidung erfolgt so vollständig, daß die Flüssigkeit durch Kochsalzlösung nicht mehr getrübt wird. Das gefällte Silber wird sorgfältig gewaschen, gepreßt, getrocknet und eingeschmolzen; es enthält nur einige Tausendtel Kupfer. Das auf diese Weise erhaltene Gold führt immer noch etwas Silber, selbst wenn man die erwähnte Operation wiederholt vornimmt. Um es davon zu trennen, schmelzt man das gewaschene und getrocknete Goldpulver mit saurem, schwefelsaurem Natron, indem man jenes mit $^1/_4$ seines Gewichts wasserfreiem Glaubersalz mengt und das Gemenge mit concentrirter Schwefelsäure durchfeuchtet, (auf je 10 Th. Glaubersalz 6—7 Th. Schwefelsäure,) sodann in einem eisernen Kessel erhitzt, bis sich keine Dämpfe von Schwefelsäure mehr zeigen. Nach dem

Erkalten gießt man nochmals so viel Schwefelsäure hinzu und wiederholt die Operation von Neuem. Es bildet sich wieder Silbervitriol und es bleibt ein sehr gereinigtes Gold zurück, welches 99,4 %, bei nochmals wiederholten Operationen sogar 99,9 % enthält. Führt das Gold einen Gehalt an Platin, so reinigt man es hiervon durch Schmelzen mit Salpeter, wodurch das Platin oxydirt wird, welches mit dem Kali eine Schlacke bildet, in welche aber auch Gold übergeht, die daher sorgfältig gesammelt und besonders zu Gute gemacht werden muß.

Hatte man silberfreies Gold mit Salpeter eingeschmolzen, so ist der Goldkönig vollkommen rein; war aber das Silber vorher nicht gänzlich entfernt, so muß die Schmelzung mit Salpeter nochmals vorgenommen werden, da in diesem Falle das Platin nicht oxydirt wird.

Um Gold und Platin aus den Schlacken zu gewinnen, soll man 8 Th. derselben in gepulvertem Zustande mit 2 Th. Bleiglätte, 1 Th. Weinstein, 4 Th. Soda und 2 Th. Glaspulver mengen; das getrocknete Gemenge in einem eisernen Tiegel glühen, das Blei von dem Rückstande abtreiben und diesen in Königswasser lösen, wodurch Gold und Platin in Lösung bleiben, während Blei und Silber als Chlorverbindungen sich abscheiden. Das Gold kann nun durch Eisenvitriol gefällt und das Platin nachher durch Kochen mit metallischem Eisen ausgeschieden werden. Letzteres ist aber nicht rein und muß dann, wie auf die beim Platin angegebene Weise, von andern noch vorhandenen Metallen durch Salpetersäure gereinigt, in Königswasser gelöst und mit Salmiak gefällt werden.

Die saure Lösung von Kupfervitriol, welche bei der Fällung des Silbers durch Kupfer sich bildet, wird bis zur Krystallisation eingedampft, das dadurch in kleinen Krystallen erhaltene schwefelsaure Kupferoxyd wird nun krystallisirt, als Kupfervitriol verwerthet. Die letzten Mutterlaugen, welche keine Krystalle mehr liefern, werden als verdünnte Schwefelsäure beim Affiniren benutzt.

Die Affinirung kann nur mit Legirungen ausgeführt werden, welche nicht über 20 % Gold, und im Fall kupferhaltiges Silber vorhanden ist, über 10 % Kupfer enthalten, weil das schwefelsaure Kupferoxyd nicht von Schwefelsäure gelöst wird. An Gold reicheres Silber muß daher mit Silber zusammen geschmolzen werden. Ein an Kupfer reicheres röstet man in gekörntem Zustande, um das Kupfer zum Theil in Oxyd zu verwandeln, welches man alsdann durch verdünnte Schwefelsäure, oder durch schwefelsaure Kupfervitriollösung auflöst. Man soll Silber mit ½ Tausendtel Goldgehalt noch mit Vortheil dem Affinirungsprozeß unterwerfen. Am vortheilhaftesten soll aber dieser Prozeß bei einer Legirung vor sich gehen, die in 16 Th. nicht vielmehr als 4 Th. und nicht viel weniger als 3 Th. Gold, das Uebrige Silber und Kupfer enthält.

Die Ausscheidung des Goldes aus seinen Erzen durch Chlor ist bereits oben erwähnt worden. Die Scheidung des Silbers vom Golde durch Königswasser wendet man nur dann an, wenn man ein wenig silberhaltiges Gold zu trennen hat und dieses ganz chemisch rein erhalten will. Der Chemiker und Techniker sieht sich jedoch für die Darstellung von reinem Golde meistens auf Goldmünzen hingewiesen, da das auf den Hüttenwerken und Affinirungswerkstätten erzielte Gold in den meisten Fällen zu Goldmünzen verarbeitet wird. Eine Münze, welche mit Silber (z. B. in den holländischen Ducaten) legirt ist, oder auch mit Kupfer, wird in Königswasser aufgelöst, die Auflösung verdampft und der Rückstand mit Wasser behandelt, welches Goldchlorid aufnimmt und das Chlorsilber ungelöst läßt. Statt des reinen Königswassers kann man auch zu demselben Zwecke eine Mischung von Chilisalpeter, Kochsalz und Schwefelsäure benutzen, indem ebenfalls durch die aus diesem Gemisch frei werdende Salpetersäure und Salzsäure Chlor zur Lösung des Goldes geliefert wird. Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Goldchorid wird von dem Chlorsilber abfiltrirt und durch Eisenvitriollösung, in verdünntem Zustande ein wenig angesäuert, gefällt. Das Chlorsilber kann dann durch Zink zersetzt werden. Das so erhaltene Goldpulver wird mit verdünnter Salzsäure längere Zeit der Wärme ausgesetzt, ausgewaschen, getrocknet und, wenn es der Zweck erfordert, zur Erzielung einer zusammenhängenden Masse mit Borax und Salpeter geschmolzen werden. Enthält das Gold noch eine geringe Menge Silber, so entzieht man diese auf die oben angegebene Weise mittelst saurem, schwefelsaurem Natron. Etwa vorhandenes Platin wird ebenfalls, wie oben angegeben, entfernt.

Anstatt des Eisenvitriols kann man auch andere Substanzen zur Abscheidung des Goldes, z. B. Antimonchlorid, und zwar 2 Th. desselben auf 1 Th. Gold nehmen. Auch Oxalsäure reducirt das Gold aus der Goldlösung, und zwar in schönen glänzenden Flittern, oder als goldglänzende schwammige Masse, wobei die Säure in Kohlensäure verwandelt wird, weshalb geräumige Gefäße erforderlich sind. (Goldchlorid 3 M. G. Oxalsäure und 3 M. G. Wasser liefern 6 M. G. Kohlensäure, 3 M. G. Salzsäure und Gold.) Am besten soll man, um schwammiges Gold zu erhalten, die Goldlösung eindampfen, bis die Salpetersäure vollständig entfernt ist, dann etwas Oxalsäure und so viel kohlensaures Kali hinzusetzen, als nöthig ist, um beinahe alles Gold als Goldoxyd-Kali aufzulösen. Man bringt die Flüssigkeit rasch zum Sieden, wobei das Gold als schön gelber Goldschwamm niederfällt, der mit heißem Wasser ausgewaschen werden muß und, im Fall man es wünscht, in einem Graphittiegel und unter einer Boraxdecke umgeschmolzen werden kann. Auch salpetersaures Quecksilberoxydul fällt das Gold aus

seinen Lösungen und wird für bestimmte Zwecke dazu benutzt (siehe hierüber unter Anwendung).

Was die Prüfung des Goldes auf seine Reinheit anbetrifft, so ergiebt sich aus dem Gesagten, daß man vorzugsweise auf Silber, Kupfer und Platin zu achten hat, so wie auch die Erkennung dieser beigemengten Substanzen aus den Scheidungsmethoden, zur Gewinnung eines reinen Goldes, hervorgeht. Silber wird sich beim Auflösen des Goldes in Königswasser als Chlorsilber abscheiden. Kupfer wird sich auflösen und läßt sich dann leicht durch Ammoniak erkennen. Platin wird durch Verdampfen der Lösung und Fällen mit Salmiak ꝛc., nach vorherigem Zusatz von Weingeist, als Platinsalmiak erkannt werden können.

Anwendung.

Das Gold wird bekanntlich zu Geräthen, Schmucksachen, zum Ueberziehen metallener Gegenstände, (Vergoldung, mit Blattgold und auf andern Wegen,) in der Porzellan- und Glasmalerei, wie bereits erwähnt, benutzt. Zum Vergolden von Glas, irdenen Waaren, so wie zum Plattiren von Kupfer, Silber, zur Anfertigung von Blattgold. Zu chemischen Präparaten verbraucht man feines Gold, zum Vergolden von Metallen aber benutzt man ebenfalls kein feines Gold, zu Münzen und Geräthschaften nur legirtes, da das Gold im reinen Zustande zu weich ist, um verarbeitet zu werden. Das Gold läßt sich mit den meisten Metallen zusammenschmelzen, außer mit Silber und Kupfer auch mit Zinn, Blei, Wismuth u. s. w. Die wichtigsten aller Legirungen des Goldes sind die mit Kupfer und Silber; denn wie das Silber höchst selten in ganz reinem Zustande verarbeitet wird, verarbeitet man auch das Gold, mit Silber oder Kupfer legirt, um daraus Goldgeräthschaften zu verfertigen. Man berechnet die Goldlegirungen nach Karat und Gran. Eine Mark (= $1/_2$ Pf.) hat 24 Karat, 1 Karat 12 Gran; demnach enthält die Mark Gold, wie das Silber, 288 Gran. 20karätiges Gold ist ein solches, welches auf die Mark 20 Karat Gold und 4 Karat Kupfer oder Silber enthält, während 24karatiges Gold Feingold ist. Die verschiedenen Legirungen werden zum Zweck der Verarbeitung zu Goldarbeiten nach gesetzlichen Bestimmungen dargestellt. So verarbeitet man in Deutschland 8,14 und 18karätiges Gold, zu leichteren Waaren sogar 6karätiges, oder auch noch wohl schlechteres, welchem dann durch Vergolden ein besseres Ansehen verliehen wird. In Frankreich verarbeitet man 18-, 20- und 22karätiges Gold, in Oesterreich Gold von 7 Karat 10 Grän, 13 Karat 1 Grän und 18 Karat 5 Grän. In England verarbeitet man 22karätiges; in Belgien Gold von 22 Karat 0,96 Grän; in Mailand und Venedig von 20 Karat 1,92 Grän und 18karätiges.

In England ist 1 Karat = 4 Grän und diese werden in $^1/_4$ = und $^1/_8$ Grän getheilt, so daß eine Mark 768 Zweiunddreißigstel Karat hat.

Je nach dem Gehalte an Kupfer oder Silber, oder an beiden Metallen, unterscheidet man rothe Karatirung, eine Legirung mit Kupfer, oder weiße Karatirung, eine Legirung mit Silber, und gemischte Karatirung, welche mit beiden Metallen legirt ist.

In Oesterreich darf das Gold nur nach fünffach verschiedener Art legirt werden: mit Kupfer allein, mit Silber allein, mit $^2/_3$ Kupfer und $^1/_3$ Silber, mit $^1/_2$ Kupfer und $^1/_2$ Silber, und mit $^1/_3$ Kupfer und $^2/_3$ Silber.

Je nach der verschiedenen Farbe der Legirung unterscheidet man bald gelbes messingartiges Gold (englisches), welches aus 1 Th. Silber und 12 Th. Gold (22 Karat 2 Grän) besteht; grünes Gold aus 1 Th. Silber und 3 Th. Gold (18karätiges); weißes Gold aus 10 Th. Silber und 14 Th. Gold (14karätiges); hochrothes Gold aus 1 Th. Gold und 2 Th. Kupfer, oder auch aus gleichen Theilen, und graues Gold aus 4—5 Th. und 1 Th. Stahl. Um den Legirungen, namentlich den geringhaltigen, oder vielmehr den aus denselben gefertigten Gegenständen, ein goldreicheres Ansehen zu geben, behandelt man dieselben mit der sogenannten Farbe, eine Flüssigkeit, welche von der äußeren Schicht einen Theil des Kupfers fortnimmt und dadurch den Goldgehalt des äußeren Theils erhöht, wo es dann bei späterem Poliren in schönerem Glanze hervortritt; zugleich wird aber auch etwas Gold aufgelöst. Die Gegenstände, welche gefärbt werden sollen, werden in ein eisernes Gefäß mit Wasser, welches Borax enthält und zum Sieden gebracht ist, kurze Zeit eingetaucht, dann in frischem Kohlenfeuer ausgeglüht und in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser, oder sehr verdünnter Salpetersäure, kurze Zeit in einem irdenen glasirten Gefäße gekocht. So vorbereitet, hängt man sie in eine Lösung (die eigentliche Farbe) von 2 Th. Chilisalpeter, 1 Th. Kochsalz und 1 Th. Alaun, und läßt sie bei einer dem Siedpunkte nahen Temperatur so lange darin, bis die gewünschte Farbe hervortritt. Auf 1 Pfd. des Salzgemenges braucht man nur 5 Loth Flußwasser zu nehmen, das Gemenge zum Schmelzen zu bringen und dann die zu färbende Waare an einem Platindrath hineinzuhängen. Sehr zweckmäßig soll ein Zusatz von 4 Quentchen concentrirter Salzsäure sein, welche man dem Gemenge hinzufügt, wenn es beim Schmelzen zu steigen beginnt.

So wie die Gegenstände 3 Minuten in dem Gemenge gewesen sind, nimmt man sie heraus, spült sie sofort, damit die Farbe nicht eintrocknet, mit heißem Wasser ab, und ist das Ansehen noch nicht in gewünschter Weise vorhanden, so wiederholt man das Abspülen und Eintauchen. Nach dem letzten Begießen legt man die Gegenstände in kaltes Wasser und trocknet sie zwischen erwärmten Buchenholzspänen; die Stellen, welche glänzend erscheinen sollen,

werden mit dem Polirstahl geglättet. — Das aufgelöste Gold läßt sich durch Fällung mittelst Eisenvitriol gewinnen.

Auch zu Goldmünzen wird Gold mit Silber oder Kupfer legirt. Die preußischen Friedrichsd'or haben einen Gehalt von 21 Karat und 8 Grän, — 35 einfache wiegen eine preußische Mark; eine feine Mark Gold wird zu $193^{11}/_{13}$ in Goldwährung ausgeprägt, welche in $38^{10}/_{13}$ Friedrichsd'or enthalten ist. Das Gold der Pistolen hat einen durchschnittlichen Feingehalt von $21^1/_2$—$21^1/_3$ Karat. Die Braunschweig'schen halten 21 Karat 6 Grän; die holländischen Dukaten haben einen Feingehalt von 23 Karat 6—6,9 Grän; die österreichischen von 23 Karat 9 Grän; die französischen Goldmünzen zu 20 und 40 Francs enthalten $^9/_{10}$ Gold oder 21 Karat 7,2 Grän; die englischen Goldmünzen sind 22karätig.

Von sehr großer Wichtigkeit ist die Anwendung des Goldes zum Vergolden hölzerner, metallner und anderer Gegenstände, um dieselben theils zu verzieren, theils auch gegen den Einfluß der atmosphärischen Luft zu schützen. Diese Kunst wird nach sehr verschiedenen Verfahrungsarten gehandhabt; es läßt sich aber die Art und Weise der Ausführung in 3 Klassen theilen, nämlich: 1) die mechanische Vergoldung mittelst Blattgold; 2) chemische Vergoldung, welche sowohl auf nassem Wege, als auch durch Anwendung von Hitze (Feuervergoldung) ausgeführt wird; 3) galvanische Vergoldung. Die erste Art der Vergoldung erheischt zunächst die Anfertigung des dazu erforderlichen Blattgoldes, welches dargestellt wird, indem man feines Gold zuerst in Stangen (Zaine) ausgießt, diese dann zu Platten ausschlägt und durch Walzen in Bleche verwandelt. 20 Dukaten geben Goldblech von 50 Fuß Länge und 1 Zoll Breite, welches man in Stückchen (Quartiere) von 1 Zoll Länge schneidet. Diese Bleche werden zuerst zwischen Pergamentblättern, darauf zwischen Goldschlägerhaut, der äußeren feinen Haut vom Blinddarme des Rindes (siehe Anmerkung unter „Wasserstoffgas und Luftballon") geschlagen. Die so hergestellten Goldblättchen werden in kleine Büschel aus sehr glattem Papier eingelegt, welches mit etwas Bolus oder Röthel bestrichen ist, um das Anhaften des Goldes zu verhindern. Der Abfall oder die Krätze, Schawine, beträgt meistens die Hälfte der Menge des angewandten Goldes; man schmelzt ihn daher entweder wieder ein, oder benutzt ihn als echte Goldbronze, Malergold oder Muschelgold.

Um nun Gegenstände, wie Holz, Leder und dergleichen, mit Hülfe des Blattgoldes zu überziehen, überstreicht man die betreffenden Gegenstände gewöhnlich mit einem Gemenge von Bleiweiß und Firniß, oder Leim und Kreide, eine Operation, die je nach Umständen mehrere Male wiederholt werden muß, wobei aber namentlich auf die Erzielung einer glatten Oberfläche zu achten ist, die durch Schleifen mittelst Schachtelhalms und feinen

Glaspapiers sich herstellen läßt. Sollen Gegenstände vergoldet werden, bei denen Verzierungen aufgeleimt werden müssen, so wird der ganze Gegenstand, z. B. eine Leiste, fertig grundirt und geschliffen, und darauf die aus Schlämmkreide und Leim in Formen gepreßte Verzierung aufgeklebt. Der so hergestellte hölzerne Gegenstand wird dann mit einem sogenannten Poliment von verschiedener Zusammensetzung, z. B. aus 1 Pfd. rothem Bolus, 4 Loth Blutstein und 4 Loth Graphit bestehend, überzogen. Diese Gemengtheile werden zu dem Zwecke, jedes für sich, mit Masse fein gerieben, dann mit einem Eßlöffel voll Baumöl gemengt, abermals verrieben und schließlich in dünnem, klarem Pergamentleim verrührt. Das Gold wird dann, nachdem der Gegenstand mit Wasser schwach angefeuchtet ist, in Streifen geschnitten, mittelst eines feinen Pinsels von Dachshaaren aufgelegt, dann getrocknet und später mittelst eines geschliffenen Feuersteins oder Achats geglättet. Die Theile aber, welche matt erscheinen sollen, werden nicht auf diese Weise polirt, sondern nach dem Trocknen mit schwachem Leimwasser überstrichen und mit weicher Baumwolle abgewischt.

Reich zu verzierende Gegenstände werden zuerst mit weichem Leimgrund, d. h. mit Leimwasser, Schlämmkreide und etwas hinzugefügtem Pfeifenthon überstrichen; hierauf wird der aus gekochtem Leinöl und Ocker bestehende Goldgrund aufgetragen und nach dem Trocknen das Gold aufgelegt; aber bei dieser Oelvergoldung dürfen die zu vergoldenden Theile nicht angefeuchtet sein.

Auch wird wohl gar kein Leimgrund gegeben, sondern das Holz mit in Leinöl abgeriebenem Bleiweiß durch Terpentinöl vollkommen flüssig gemacht, wiederholt überstrichen, getrocknet und mit feinem Bimssteinpulver abgeschliffen. Hierauf überzieht man diesen Grund mit einem Firniß von 4 Th. Schellack, von 2 Th. Sandarach, 1 Th. Mastix, 30 Th. Weingeist, oder einer ähnlichen Zusammensetzung; schleift und polirt mit geschlämmtem Tripel Wasser und wollenem Zeuge. Endlich nimmt man das Vergolden in einem warmen staubfreien Zimmer vor, indem man das Blattgold durch Andrücken mittelst Baumwolle oder Streifen eines Pinsels auflegt.

Soll der Vergoldung ein Glanz gegeben werden, so geschieht dieses durch Ueberzüge von Firniß; z. B. einer Lösung von 2 Th. Körnerlack, 2 Th. Mastix, 1 Th. Gummigutt und 14 Th. Weingeist, oder auch 2 Th. Schellack, 2 Th. Körnerlack, 2 Th. Orlean, 6 Th. Gummigutt, 6 Th. Saffran, 15 Th. Weingeist. Auf diesen Ueberzug bringt man endlich Kopalfirniß, welcher schließlich mit Tripel polirt wird.

Bekanntlich wird ferner das Blattgold auch zum Vergolden in der Buchbinderkunst und Portefeuillearbeit benutzt, für welchen Zweck die betreffenden Gegenstände zunächst mit einer Lösung von Hausenblase oder Eiweiß,

in Wasser gelöst, überstrichen, nach dem Trocknen mit einem etwas fettigen Tuche gerieben und endlich vergoldet werden, indem man das Gold mit Hilfe eines zuvor erwärmten messingnen Stempel aufdrückt. Auch werden wohl eiserne und stählerne Gegenstände, Säbelklingen, Gewehrläufe zuerst mit Salpetersäure behandelt, dann erhitzt, bis sie blau anlaufen und mit Gold überdeckt.

Die chemische Vergoldung ist ungleich dauerhafter und wird ausgeführt, indem man entweder das Gold in Form eines Amalgams aufträgt oder auf nassem Wege die Vergoldung zu erreichen sucht, und das Gold in Lösung auf die Gegenstände aufträgt, damit das Gold durch das zu vergoldende Metall niedergeschlagen wird.

Die Feuervergoldung wird besonders bei Gegenständen von Bronze, Messing und Silber angewendet. Man benutzt hierzu gewöhnlich ein aus 2 Th. Gold und 1 Th. Quecksilber bestehendes Goldamalgam, welches erhalten wird, indem man Gold in einem Tiegel zum Rothglühen erhitzt, 6—8 Theile Quecksilber hinzusetzt und das unter Umrühren erhaltene Amalgam in kaltes Wasser gießt, das überschüssige Quecksilber durch Kneten und Ausdrücken entfernt, so daß ein Amalgam zurückbleibt, welches die obige Zusammensetzung hat.

Die gehörig gereinigten zu vergoldenden Gegenstände werden mit diesem Goldamalgam überzogen und nach dem Auftragen wird der Gegenstand bis zum Abdampfen des Quecksilbers erhitzt, wo sie dann mit einer matten Goldlage bedeckt erscheinen, welcher man, wenn es sein soll, durch den Polirstahl Glanz ertheilt.

Sollen z. B. bronzene Gegenstände vergoldet werden, so werden dieselben ausgeglüht, nach dem Abkühlen mit sehr verdünnter Schwefelsäure behandelt um das Oxyd aufzulösen, dann mit der Kratzbürste abgebürstet, in Salpetersäure von 36° B. eingetaucht und mit einem Pinsel abgerieben. Auf den so gereinigten Gegenstand drückt man nun, nachdem derselbe zuvor mit einer messingenen Kratzbürste in eine verdünnte Auflösung von Quecksilber in Salpetersäure (Quickwasser) getaucht, abgerieben hat, das Amalgam ebenfalls mittelst einer Kratzbürste auf, damit etwas von diesem darauf haften bleibt. Nach dem Auftragen des Amalgams spült man mit Wasser ab, um das entstandene salpetersaure Kupferoxyd zu entfernen, trocknet und glüht die Gegenstände auf glühenden Kohlen eines kleinen Ofens, wobei man die Vorsicht gebrauchen muß, daß die entweichenden Quecksilberdämpfe den Arbeiter nicht benachtheiligen, sondern in einen Schornstein abziehen. Für sehr starke Vergoldungen wird das Auftragen von Amalgam mehrere Male wiederholt. Soll die vergoldete Fläche Glanz erhalten, so wird sie mit Essig abgerieben und polirt. Wird aber zum Theil ein mattes Ansehen ge-

wünscht, so bedeckt man die Stellen, welche glänzend bleiben sollen, mit einem Brei von Gummi, Zucker, Kreide und Wasser, läßt diesen trocknen und erhitzt dann so weit, bis die Mischung sich schwärzt. Die Stellen hingegen, welche matt werden sollen, bestreicht man mit einem geschmolzenen Gemenge von 8 Th. Salpeter, 5 Th. Alaun und 7 Th. Kochsalz und erhitzt darauf bis zum Schmelzen, worauf die flüssige Krystallkruste durch Eintauchen in heißes Wasser wieder entfernt wird.

Die Farbe der so erhaltenen Vergoldung ist gelblich; um sie zu erhöhen, wird sie mittelst Glühwachs gefärbt, welches ausgeführt wird, indem man den Gegenstand nach dem Abdampfen des Quecksilbers in ein Gemenge aus gelbem Wachs, Grünspan, rothem Ocker oder Bolus und Alaun eintaucht und dieses über einem lebhaften Kohlenfeuer abbrennen läßt, hierauf den Gegenstand noch heiß in Wasser taucht und mit Essig abbürstet. Bei dieser Behandlung mit Glühwachs legirt sich ein kleiner Antheil Kupfer mit dem Golde und dadurch wird es mehr roth gefärbt.

Um das erwähnte Glühwachs zusammenzusetzen sind verschiedene Vorschriften gegeben worden, so z. B. rührt man in 36 Theile geschmolzenes Wachs, 18 Th. Röthel, 18 Th. Grünspan, 8 Th. Kupferasche, 18 Th. Zinkvitriol, 6 Th. Eisenvitriol, 3 Th. Borax sämmtlich in gepulvertem Zustande hinein. Ferner kann man auch 32 Th. gelbes Wachs, 3 Th. Bolus, 2 Th. Grünspan und 2 Th. Alaun benutzen. Auch kann man zum Erhöhen der gelben Goldfarbe ein Gemenge von 6 Th. Salpeter, 2 Th. Eisenvitrol, 1 Th. Zinkvitriol und 1 Th. Alaun anwenden, indem man das Salzgemisch mit Wasser angerührt aufträgt, bis zum Schwarzwerden erhitzt, und den Gegenstand im Wasser ablöscht. — Soll die Farbe ins Röthliche spielen, so setzt man dem Gemisch etwas Kupfervitriol hinzu. Man trägt das Salzgemisch mit Wasser angerührt auf, erhitzt bis zum Schwarzwerden desselben und löscht das Stück in Wasser ab.

So wie die Bronze lassen sich auch Kupfer und Silber im Feuer vergolden. Wenn aber das Silber reicher ist als 12löthig, so bedarf man zum Anquicken nicht der Quecksilberlösung, da sich auf demselben das Amalgam von selbst leicht ausbreitet.

Die Feuervergoldung von Stahl, Schmiedeeisen, Gußeisen verlangt rücksichtlich des Anquickens des Quecksilbers ein besonderes Verfahren. Man bringt z. B. in ein Porzellangefäß 12 Th. Quecksilber, 1 Th. Zink, 2 Th. Eisenvitriol, 12 Th. Wasser und $1^1/_2$ Th. Salzsäure, von 1,2 spec. Gew. legt die anzuquickenden Gegenstände in diese Mischung und erhitzt bis zum Sieden. Die Oberfläche der Gegenstände wird nun binnen kurzer Zeit mit einer glänzenden Quecksilberschicht bedeckt sein, auf welche das Goldamalgam aufgetragen werden kann.

Eine kalte Vergoldung namentlich auf Silber und Messing läßt sich auf folgende Weise erzielen. Man löst 5 Th. feines Gold in Königswasser unter Zusatz von 1 Th. reinem Kupfer, durchtränkt mit dieser Flüssigkeit Leinwand, trocknet dieselbe und verbrennt die Leinwand zu Zunder. Die Asche (Goldzunder) enthält fein zertheiltes Gold und Kohle, die man vermittelst eines in Salzwasser getauchten Korkes auf die vorher gereinigte und polirte Oberfläche des zu vergoldenden Messings oder Silbers aufträgt. Eine zu demselben Zwecke sehr geeignete Masse erhält man auch durch Auflösen von Goldchlorid in Cyankalium und Verdicken der Lösung mit Schlämmkreide. Dieser Brei wird dann mittelst eines Pinsels oder mittelst eines Stückchen weißen Leders aufgetragen.

Die Vergoldung auf nassem Wege ist die am häufigsten angewendete und wird ausgeführt, indem man die zu vergoldenden Gegenstände in eine verdünnte Chlorgoldlösung oder in ein siedend heißes Gemenge von verdünnter Chlorgoldlösung mit einer Lösung von kohlensaurem Natron oder Kali taucht. Zu dem Ende werden nach dem ersten Verfahren 10 Loth feines Gold in einer Mischung von 42 Loth Salpetersäure von 1,45 spec. Gew. und 28 Loth Salzsäure von 0,15 spec. Gew. gelöst, die Flüssigkeit wird so lange im Kochen erhalten bis keine braunen Dämpfe mehr erscheinen, oder sie wird noch besser im Wasserbade zur Trockne verdunstet; der Rückstand wird in Wasser gelöst, von etwa ausgeschiedenem Chlorsilber abfiltrirt und soweit mit Wasser verdünnt, daß man 40 Pfd. Lösung erhält, welche man mit 20 Pfd. kohlensauren Kali vermischt und 2 Stunden lang kocht. Nach dem zweiten Verfahren löst man Chlorgold in dem 130fachen Gewicht des angewandten Goldes destillirten Wassers auf, setzt ein siebenfaches Gewicht zweifach kohlensaures Natron hinzu und verfährt wie oben. Nachdem die Flüssigkeit einige Stunden gekocht worden ist, wird ihre gelbe Farbe in eine grüne umgeändert und die Flüssigkeit kann dann zum Vergolden benutzt werden. Die Gegenstände, welche zu vergolden sind, werden an Messingdrähten befestigt, in die kochende Goldlösung hineingehängt und können schon nach wenigen Sekunden vollkommen vergoldet herausgenommen werden.

Die hier erwähnte Vergoldung läßt sich für Gegenstände von Kupfer, Messing, Tomback, Bronze, Neusilber, Zinn, Zink, Silber, Eisen, Stahl anwenden. Die beiden letzteren Metalle müssen jedoch erst verkupfert werden, indem man sie etwa $1/2$ Minute in eine verdünnte etwas angesäuerte Lösung von Kupfervitriol eintaucht. Man trocknet sie dann, ohne abzuwischen, auf einem Sandbade und vergoldet sie hierauf. Indessen können sie auch mit Salpetersäure geätzt und dann mit einer Lösung von Chlorgold in Aether bestrichen und erhitzt werden.

Gegenstände wie Platin, Neusilber oder Silber werden vor dem Eintauchen an einem Zinkdrath befestigt.

Anstatt dieses Goldsudes läßt sich auch eine kalte Goldlösung zum Vergolden anwenden, indem man Chlorgold in möglichst wenig destillirtem Wasser auflöst, die Auflösung in einen Scheidetrichter bringt und 3 Raumtheile Schwefeläther hinzusetzt; jedoch so, daß beide Flüssigkeiten zwei Schichten bilden und nicht mit einander gemengt werden. Nachdem die beiden Flüssigkeiten einen Tag lang ruhig gestanden haben, wird die untere schwere, wässerige Flüssigkeit abgelassen, die ätherische hingegen behält man zurück und verwendet sie zum Vergolden. Die Methode findet übrigens jetzt wohl weniger Anwendung.

In neuerer Zeit hat man als Bad zum Vergolden auf nassem Wege auch eine Lösung von Chlorgold in phosphorsaurem Natron empfohlen.

Eine andere Methode der Vergoldung auf nassem Wege ist endlich die galvanische Vergoldung. Dieses Verfahren hat die übrigen gänzlich verdrängt und man benutzt dazu dieselben Apparate, welche zur galvanischen Versilberung angewendet werden d. h. namentlich die Becquerell'sche Zelle und Daniell'sche Baterie. Die Lösung oder Vergoldungsflüssigkeiten bestehen gewöhnlich aus Cyangold, Goldoxyd, Knallgold oder Chlorgold in Cyankaliumlösung gelöst. Mit sehr gutem Erfolge wendet man aber auch Blutlaugensalzlösung als Lösungsmittel des Goldsalzes an. Das Goldchlorid erhält man, wie oben angegeben, durch Auflösen von feinem Golde in Königswasser und Verdampfen der filtirten Lösung im Wasserbade. — 1 Quentchen Dukatengold liefert ungefähr $1^1/_2$ Quentchen Chlorgold.

Soll nun dieses weiter verwendet werden, so löst man z. B. auf der andern Seite 1 Loth Cyankalium in 2 Pfunden kalten Regenwassers und gießt in diese Lösung die eben erwähnte Goldlösung. Im Fall sich der beim Eingießen entstehende braune Niederschlag von Cyangold nicht völlig durch Umrühren löst, fügt man noch soviel Cyankalium hinzu, als zur Lösung erforderlich ist. Hat man dann die Flüssigkeit fast klar und gelb erhalten, so kocht man auf, läßt erkalten und filtrirt, wodurch dann schließlich eine hellgoldgelbe Vergoldung erzielt wird. Ferner läßt man auch die Auflösung von 1 Th. Gold iu Königswasser zur Trockne verdampfen, übergießt den Rückstand mit einer Auflösung von 1 Th. Aetzkali, versetzt diese Mischung mit einer Auflösung von $2^1/_2$ Th. Cyankalium und 1 Th. Aetzkali, erwärmt gelinde und filtrirt. Die schönste Vergoldung soll erhalten werden, wenn die Lösung im Liter 2,5—10 Gramm Gold enthält. Nach einer andern Vorschrift löst man Gold in Königswasser verdünnt die Lösung zur Abscheidung des Chlorsilbers, dampft das Filtrat nachdem man auf 3 Th. des Goldes 10 Th. Kochsalz hinzugesetzt hat zur Trocne, löst den Rückstand in

Wasser, versetzt die Lösung mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuß, wäscht den Niederschlag aus und löst ihn in einer hinreichenden Menge Cyankaliumlösung.

Als eine mit Blutlaugensalz bereitete Vergoldungsflüssigkeit kann folgende empfohlen werden. Man löst 8 Loth gelbes Blutlaugensalz und 1 krystallisirtes kohlensaures Natron in $2\frac{1}{2}$ Pfund Regenwasser, bringt die Lösung in einer Porzellanschale zum Kochen und setzt zu derselben die Lösung von einem Dukaten. Der sich bildende braune Niederschlag, welcher sich aus der klaren goldgelben Flüssigkeit ausscheiden wird, giebt einen Fingerzeig, daß das Gefäß vom Feuer genommen werden muß; hierauf wird filtrirt und das Filtrat kann zur Vergoldung benutzt werden. Dieser letzteren Vorschrift ist vor vielen andern der Vorzug zu geben.

Ferner sind auch Lösungen von Knallgold in unterschwefligsaurem Natron, eine Lösung von Chlorgold, vermischt mit phosphorsaurem und schwefligsaurem Natron (6 Gramm Chlorgold in 5 Liter Wasser 375 Grm. phosphorsaures Natron 25 Grm. schwefligsaures Natron) empfohlen worden. — Eine rothe Vergoldung erhält man durch Zusatz von Kupfer zur Vergoldungsflüssigkeit oder durch Anwendung von kupferhaltigem Golde. — Eine grünliche Vergoldung wird durch einen Zusatz von Silber erhalten.

Soll die galvanische Vergoldung stark werden, so müssen die Gegenstände öfters aus der Vergoldungsflüssigkeit genommen und mit Weinstein abgerieben werden.

Sind die Gegenstände polirt, so erscheinen sie auch nach der Vergoldung glänzend, während matt verarbeitete Gegenstände matt vergoldet werden.

Auch Gußeisen, Stahl und Zinn lassen sich ohne vorher gegangene Verkupferung vergolden, aber Gußeisen wird schöner, wenn es vorher versilbert wurde, und ebenso wird die Vergoldung auf Stahl und Zinn haltbarer, wenn man diese Metalle vorher verkupfert.

Das Reinigen der zu vergoldenden Gegenstände geschieht auf ähnliche Weise wie beim Silber angegeben worden ist, und auch in Bezug auf die Wiedergewinnung des Goldes, aus den ausgenutzten Vergoldungsflüssigkeiten, sowie die Entgoldung der zu vergoldenden Gegenstände kann das beim Silber über diesen Gegenstand Gesagte Anwendung finden. — Länger gebrauchte cyankaliumhaltige Vergoldungsflüssigkeit soll man zum Zweck der Wiedergewinnung des darin enthaltenen Goldes mit dem gleichen Volumen Bleiglätte mengen und dann in einem hessischen Tiegel schmelzen. Bei dieser Operation bildet sich unter der Schlacke ein goldhaltiger Bleikorn, aus welchem man das Blei durch Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. auflöst, wobei das Gold als braunes Pulver zurückbleibt, welches mit Salpeter umgeschmolzen wird.

Porzellan und Glas werden, wie bei diesen Artikeln erwähnt worden ist, mit pulverförmigem durch Eisenvitriol gefällten Golde vergoldet u. s. w. (siehe diese Artikel an den betreffenden Stellen).

Das Plattiren des Goldes wird in ähnlicher Weise ausgeführt, wie die Silberplattirung. Soll Kupfer plattirt werden, so pflegt man das Kupfer vorher zu versilbern oder auch erst durch eine Goldlösung das Kupfer kalt zu vergolden und dann das Goldblech aufzulegen.

Zur Darstellung von gold- und silberplattirtem Draht, umlegt man Kupferbarren mit Silber- oder Goldblech und läßt sie dann durch canellirte Walzen heiß durch. Die so erhaltenen Stäbe werden auf dem Drahtzuge zu Draht gezogen und mittelst Handleinen in den feinsten Draht verwandelt, zwischen Stahlwangen platt gewalzt und mit Seide zusammengesponnen zu verschiedenem Zierrath z. B. Tressen u. s. w. verwendet. —

Die plattirten Waaren sind übrigens durch die andern Vergoldungsmethoden verdrängt worden.*)

Verbindungen des Goldes.

Die Verwandtschaft des Goldes zum Sauerstoff ist eine sehr geringe. Mit Sicherheit kennt man nur 2 Oxydationsstufen, das Goldoxydul und Goldoxyd.

Goldoxydul (AuO in 100 Th. 96,2 Gold und 3,98 Sauerstoff) erscheint als grünes wenig beständiges Pulver, welches sich schon unter dem Einfluße des Lichts in Goldoxyd und metallisches Gold versetzt. Es löst sich in Kalilauge, die Lösung wird aber bald zersetzt, indem sich goldsaures Kali bildet, welches aufgelöst bleibt und metallisches Gold sich ausscheidet. Durch Uebergießen von Goldchlorür mit Kalilösung erhält man es als dunkel violettes Pulver. Uebrigens sind die Darstellungsmethoden verschieden. Dampft man eine Goldchloridlösung z. B. ein und erhitzt den Rückstand in einem Sandbade nicht über 150° bis er kanariengelb wird, so scheidet Kalilauge daraus schwarzviolettes Gold ab. Ferner bringt salpetersaures Quecksilberoxydul in der Auflösung von Goldchlorid einen Niederschlag hervor, welcher ebenfalls Oxydul ist. Sodann soll sich Goldoxydul auch bilden, wenn man Goldoxyd mit Essigsäure kocht und die Flüssigkeit bis fast zur Trockne verdampft 2c.

---

*) Anmerkung. Die jährliche Goldproduction beträgt für Rußland gegen 25 Millionen Thaler. Californien, 95 Millionen Thaler. Australien, 86 Millionen Thaler. Afrika über 1,300000. Europa 1,950000. Nord- und Südamerika (außer Californien) 9,700000. Asien (mit Ausnahme des asiatischen Rußlands, China und Japan) etwa 3½ Million. Thaler.

Einfache Sauerstoffsalze des Goldoxyduls sind nicht bekannt, dagegen aber einige Doppelsalze z. B. ein Doppelsalz von unterschwefligsaurem Goldoxydul mit unterschwefligsaurem Natron, welches dargestellt wird, indem man 1 Th. Goldchlorid in 50 Th. Wasser löst und diese Lösung nach und nach zu einer Lösung von 3 Th. unterschwefligsaurem Natron setzt. Vermischt man diese Lösung mit absolutem Alkohol, so scheidet sich das erwähnte Salz in Form von kleinen Krystallnadeln aus.

Eine gemischte Lösung aus 1 Th. Goldchlorid in 500 Theilen Wasser und 3 Th. krystallisirtes, unterschwefligsaures Natron in eben derselben Menge Wasser gelöst, welche demnach das erwähnte Doppelsalz enthält, wird zur Fixirung der Daguerre'schen Bilder gebraucht und die Anwendung zu diesem Zwecke beruht darauf, daß in der Kälte das Silber dadurch vergoldet wird und bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen eine feine Goldschicht sich auf dem Bilde ablagert.

Ein goldoxydhaltiges Präparat findet in der Porzellanmalerei Anwendung, welches man erhält wenn man Quickwasser mit einer Goldlösung vermischt, nachdem beide Flüssigkeiten bis auf 80° erhitzt worden sind. Der sich hierbei bildende braungelbe Niederschlag wird mit $^1/_{20}$ seines Gewichts Wismuthoxyd vermischt und als Farbe benutzt.

G o l d o x y d oder G o l d s ä u r e (AuO_3 in 100 Th. 89,1 Gold und 10,8 Sauerstoff) erscheint als Hydrat röthlich-gelb und an der Luft getrocknet kastanienbraun, wird durch die Wärme und einige Metalloide zersetzt, verbindet sich schwer mit den Sauerstoffverbindungen leicht mit den Alkalien. Das Goldoxyd wird gewonnen, indem man Goldchlorid mit gebrannter Talkerde längere Zeit einer gelinden Wärme aussetzt, den dadurch erzielten aus goldsaurer Talkerde bestehenden Niederschlag auswäscht und mit verdünnter Salpetersäure einer gelinden Wärme aussetzt, welche die Talkerde auflöst, während das Goldoxyd aber ungelöst als Hydrat von gelber Farbe zurückbleibt. Wendet man aber concentrirte Salpetersäure an, so wird dunkleres wasserfreies Oxyd erzielt, löst man ferner 1 Th. Gold auf gewöhnliche Weise, verdampft die Lösung zur Trockne, behandelt den Rückstand mit 12 Th. Wasser, fügt eine Lösung von 1 Th. kohlensaurem Kali in 2 Th. Wasser hinzu und erhält die Mischung längere Zeit bei einer Temperatur von 70°, wobei die Kohlensäure nach und nach entweicht, während braunroth gefärbtes Goldoxydhydrat abgeschieden wird. Löst man nach dem Waschen den Niederschlag und vermischt nun die Lösung mit einer großen Menge Wasser, so wird reines Goldoxydhydrat gefällt.

Eine größere Ausbeute soll jedoch erzielt werden, wenn man 1 Th. Gold in 4 Th. Königswasser löst, die Lösung zur Trockne verdampft, den Rückstand in Wasser auflöst und die Lösung filtrirt, zu dem Filtrat so viel

Aetzkali setzt, daß es stark alkalisch reagirt. Hierauf wird zu der Lösung Chlorbarium hinzugesetzt, wodurch ein gelber Niederschlag von Goldoxyd-Baryt entsteht. Sobald aber der sich bildende Niederschlag weiß erscheint, hört man mit dem Zusetzen auf. Der Goldoxyd-Baryt wird ausgewaschen bis das Waschwasser nicht mehr durch Schwefelsäure getrübt wird und dann mit Salpetersäure behandelt, einige Minuten mit derselben gekocht, schließlich ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit blaues Lackmuspapier nicht mehr röthet. Auf diese Weise erhält man das Goldoxyd ganz rein. Das Goldoxyd wird bald als Hydrat mit verschiedenem Wassergehalt bald wasserfrei erhalten und ist hiernach entweder hellgelb, dunkelgelb, ockerbraun, olivengrün, oder schwarzgrün. Das Hydrat giebt bis zu 100° erhitzt sein Wasser ab, und nimmt dann die dunkleren Farben an. Das in Wasser unlösliche Oxyd wird durch das Sonnenlicht und organische Substanzen sehr leicht reducirt und bis 245° tritt vollständige Reduction ein.

Wie erwähnt, verbindet sich das Goldoxyd leicht mit Alkalien und eine derartige hier zu erwähnende Verbindung ist das Goldoxyd-Ammoniak, (goldsaures Ammoniak oder Knallgold (AuO_3, $2NH_3 + HO$), ein gelbbraunes Pulver ins Purpurne sich neigend, welches bei 143° erhitzt oder auch durch ertheilten Schlag, starken Druck, Reiben ꝛc. explodirt wobei Wasserdampf und metallisches Gold ausgeschieden wird. Man erhält das Knallgold dadurch, daß man eine Auflösung von Goldchlorid mittelst Aetzammoniak niederschlägt oder frisch gefälltes Goldoxyd mit Ammoniakflüssigkeit längere Zeit der Wärme aussetzt.

Goldchlorür ($AuCl$) erscheint als ein gelblichweißes in Wasser unlösliches Pulver, welches durch Erhitzen von Goldchlorid bis zu 150° gewonnen wird.

Goldchlorid ($AuCl_3$ in 100 Th. 64,9 Gold 35,1 Chlor) wird durch Behandlung von Gold mit Königswasser gewonnen. Die saure Auflösung besitzt eine rothgelbe bis hellgelbe Farbe, letztere wenn Salzsäure im Ueberschuß genonnen wurde, und liefert dann nach dem Verdampfen, was zuletzt im Wasserbade geschieht, beim Erkalten lange, gelbe, nadelförmige, in feuchter Luft zerfließliche Krystalle von sogenanntem sauren Goldchlorid, d. h. von einer Verbindung von Goldchlorid mit Chlorwasserstoffsäure. Wird das Eindampfen im Wasserbade aber weiter fortgesetzt, so erhält man eine dunkelrothe, blätterige, an der Luft leicht zerfließliche Masse von neutralem Goldchlorid, welche mit Wasser eine rothgelbe Lösung liefert. Das Goldchlorid wird, wie aus dem Vorausgeschickten hervorgeht, zur Vergoldung, zur Erzeugung des Rubinglases verwendet und dient zur Erzeugung des Goldpurpurs und anderer Goldpräparate.

Das Goldchlorid bildet mit Chlormetallen, wie Chlorkalium, Chlor=

natrium ꝛc. zu Doppelsalzen, von denen viele in deutlichen Krystallen erhalten werden können. Man stellt sie einfach durch Mischungen der Lösungen und Flüssigkeiten dar; sie sind gelb gefärbt und enthalten Krystallwasser. Das Kaliumgoldchlorid entspricht der Formel $K\,Cl, Au\,Cl_3 + 5\,HO$. Das Natriumgoldchlorid $Na\,Cl, Au\,Cl_3 + 4\,HO$ krystallisirt in vierseitigen Prismen, welche luftbeständig sind. Zur Darstellung löst man 8 Th. Gold in Königswasser auf, verdampft die Auflösung bei sehr gelinder Wärme, setzt 2 Loth Kochsalz hinzu, löst in der nöthigen Menge Wasser und verdampft bis zur Krystallisation.

Dieses Salz wird in der Heilkunde angewendet, ist aber nicht zu verwechseln mit einem ebenfalls in der Heilkunde benutzten Salze, welches aus einem Gemenge der obigen Verbindung mit Kochsalz besteht nnd ein citrongelbes Pulver darstellt. Dieses Gemenge wird z. B. gewonnen, indem man 6 Th. Gold in 18 Salzsäure und 6 Th. Salpetersäure auflöst, die Lösung bis zur Sirupdicke eindampft, den Rückstand in 48 Th. Wasser löst, die filtrirte Lösung mit einer Lösung von 10 Th. Kochsalz in 48 Th. Wasser vermischt, zur Trockne verdampft und den Rückstand zerreibt.

Dem Natriumgoldchlorid ähnliche Doppelverbindungen bilden mit dem Chlorgold die Chlorverbindungen von Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Mangan, Zink, Cadmium, Kobalt und Nickel. Die sämmtlichen haben ähnliche Zusammensetzung; einige derselben enthalten mehr Wasser.

Mit dem Brom bildet das Gold eine dem Goldchlorid ähnliche Verbindung in scharlachrothen Krystallen, mit dem Jod bildet es ein Jodür und Jodid. Ebenso vereinigt es sich auch mit dem Cyan (siehe organische Chemie.)

Schwefelgold. Die Verwandtschaft zwischen Schwefel und Gold ist sehr gering; durch Schmelzen lassen sich beide Elemente nicht vereinigen. Wird aber in der Kälte eine Goldchloridlösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelgold. ($Au\,S_2$ oder auch $Au\,S$, $Au\,S_3$).

In der Porzellanmalerei wird zur Herstellung des Goldlüsters, ein Schwefelgold angewendet, welches man darstellt, indem man 1 Th. Goldpulver, 3 Th. Potasche und 9 Th. Schwefel in einem glühenden Tiegel zusammenschmilzt und ausgießt. Löst man diese Masse in Wasser, so erhält man eine graue Lösung von Schwefelgold, Schwefelkalium mit einem Ueberschuß von Schwefel. Läßt man die Flüssigkeit längere Zeit bei Seite stehen, so wird sich Schwefel abscheiden, filtrirt man diesen ab und zersetzt das Filtrat mit Essigsäure, so scheidet sich Schwefelgold ab, welches mit 10—12% basisch-salpetersaurem Wismuthoxyd und Terpentinöl angerieben in den

Handel gebracht wird. Das erwähnte Präparat führt den Namen „Burgos-Lüster."

Goldpurpur (Cassius' Goldpurpur) wird erhalten, indem man eine Goldchloridlösung mit Zinnlösung versetzt, wodurch sich das genannte Präparat, welches man in der Glas- und Porzellanmalerei benutzt, als roth-braunes Pulver niederschlägt. Die Zusammensetzung desselben ist noch nicht entschieden, nämlich ob es aus goldsaurem Zinnoxyd oder zinnsaurem Gold-oxyd besteht. Am zweckmäßigsten soll man diese den Glasflüssen eine pur-purfärbende ertheilende Verbindung erhalten, wenn man 10,7 Th. Zinn-chlorid-Chlorammonium mit Zinn der Wärme aussetzt bis dasselbe aufgelöst ist, und mit 18 Th. Wasser verdünnt, die Goldlösung mit 36 Th. Wasser verdünnt, und beide Flüssigkeiten werden vermischt. Unter den zahlreichen Vorschriften, die außerdem für das erwähnte Präparat empfohlen worden sind, mögen noch folgende erwähnt werden. Man schmilzt in einem Tiegel etwas Borax und trägt dann, nachdem der Tiegel rothglühend geworden ist, 150 Th. Silber 20 Th. Gold und 35,1 Th. Zinn hinein, schmilzt die Legirung unter der Boraxschicht zusammen und behandelt sie nach dem Erkalten mit Salpetersäure, wodurch das Silber gelöst wird, während Gold und Zinn sich zu dem Purpur verbinden. In der Glasbereitung ist der Glas-purpur durch das Goldchlorid fast ganz verdrängt worden, dagegen benutzt man ihn noch zu farbigem Email (siehe hierüber „Glas und Porzellan."

Die übrigen Goldverbindungen müssen hier außer Acht gelassen werden.

Erkennung des Goldes.

Ammoniak bewirkt wie erwähnt in concentrirten Goldlösungen röthlich gelbe Niederschläge von Knallgold (Goldoxyd-Ammoniak), Kali und kohlen-saures Kali geben bräunliche Niederschläge. Schwefelwasserstoff fällt aus neutralen und sauren Lösungen alles Gold als schwarzes Schwefelgold, Schwefelammonium ebenfalls. Zinnchlorid enthaltendes Zinnchlorür erzeugt selbst in sehr verdünnten Goldlösungen einen purpurrothen zuweilen mehr violetten oder ins Braune, Rothe sich neigenden Niederschlag (den erwähnten Goldpurpur). Eisenoxydulsalze reduciren das Goldchlorid in seinen Lösun-gen und scheiden metallisches Gold in Gestalt eines höchst feinen braunen Pulvers aus, welches beim Drücken einer Messingklinge Metallglanz zeigt.

Das Goldoxyd unterscheidet sich, wie das Platinoxyd, von den Antimon-, Zinn- und Arsenoxydationsstufen ferner dadurch, daß die entsprechenden Schweflungsstufen in Salzsäure und Salpetersäure unlöslich sind.

Um das Gold quantitativ zu bestimmen, kann man bei vielen Verbin-dungen ein Glühen anwenden, wobei metallisches Gold zurückbleibt; sind

etwa einige andere Verbindungen vorhanden, so lassen sich diese durch Säuren entfernen; nur ist das Unangenehme bei dieser Methode, daß es sich sehr fest an die Tiegelwände ansetzt.

Aus seinen Lösungen, in denen es meistens als Chlorid enthalten ist, wird es ebenfalls in metallischem Zustande gefällt, indem man gewöhnlich Eisenvitriol oder Oxalsäure als Fällungsmittel anwendet.

Zur Scheidung des Goldes von anderen Metallen, läßt sich ebenfalls auch Oxalsäure benutzen. Ist das Gold mit Silber legirt und in den Legirungen der Gehalt an Silber weniger als 15°, so behandelt man sie mit Königswasser. Das Silber bleibt dann als Chlorsilber ungelöst und aus der Goldlösung kann das Gold durch Eisenvitriol gefällt werden. Ist der Gehalt an Silber aber höher, so kann man diese Methode aber nicht anwenden, weil sich dann zu viel Chlorsilber bildet, welches die Einwirkung des Lösungsmittels hemmt. Liegt der Gehalt an Silber zwischen 50 und 70%, so muß man die Legirung mit Silber oder Blei zusammenschmelzen und dann mit Salpetersäure behandeln. Aus der bleihaltigen Silberlösung fällt man dann das Silber durch eine Lösung von Chlorblei. Beträgt der Silbergehalt 70 und darüber, so nimmt Salpetersäure das Silber auf. — Legirungen von Gold und Silber in beliebigem Verhältniß lassen sich durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure, oder durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali im Platintiegel, auflösen. Die Bestimmung des Goldes ist demnach in solchen Legirungen mit Silber sehr einfach und läßt sich durch die sogenannte Quartation erreichen, eine Methode der Scheidung wie sie gewöhnlich von den Goldprobirern benutzt wird und wie sie bereits weiter oben ausführlich besprochen worden ist. Der Goldgehalt der Legirungen des Goldes mit dem Silber und Kupfer wird annährend, wie der Silbergehalt durch den Probirstein und die Probirnadeln bestimmt, (siehe unter „Silber") indem man den Strich mit verdünntem Königswasser behandelt, um aus dem Verschwinden oder der eingetretenen Verminderung einen Schluß auf den Goldgehalt zu ziehen. Genauer sind jedoch die Resultate, wenn man den Weg der Kupellation oder des Abtreibens wählt, welche im Allgemeinen so ausgeführt wird wie die Kupellation des Silbers (siehe dieses). Es wird zu diesem Zwecke das goldhaltige Korn, je nach seiner Farbe, mit dem dreifachen, doppelten oder gleichen Gewichte an Silber und mit ungefähr der zehnfachen Menge Blei zusammengeschmolzen. Die Menge des zum Abtreiben anzuwendenden Bleis muß für gleichen Feingehalt beim Golde größer sein, als beim Silber; bei 5, 10, 20% Kupfergehalt nimmt man die 6-, 8-, 10fache Bleimenge; beträgt der Kupfergehalt aber 1/4 in der Legirung, so muß man über die 10fache Menge Blei hinausgehen und sogar dann schon die 16fache Bleimenge anwenden.

Nach dem Abtreiben plattet man das erhaltene Korn, in welchem natürlich das Silber bei dem Golde zurückgeblieben ist, auf einem kleinen Ambos, nachdem es ausgeglüht worden ist, aus oder walzt es besser zwischen Walzen zu einem Bleche. Dieses wird zu einem Röllchen zusammengerollt und in chlorfreier Salpetersäure von 1, 2 spec. Gew. (24⁰ B.) erhitzt, bis sich nicht mehr salpetrige Dämpfe entwickeln. Auf ein Blech von $^1/_2$—$^3/_4$ Quadratzoll Größe nimmt man etwa 10 Gramm Salpetersäure. Die dadurch erhaltene Silberlösung wird abgegossen und das zurückbleibende Gold 10 Minuten lang mit Salpetersäure von 36⁰ B. gekocht. Die Lösung wird abgegossen, der Rückstand abermals mit dieser Säure gekocht, mit Wasser abgespült und in einem porösen Porzellantiegel in einem Muffelofen bis zum Hellglühen erhitzt. Das nach dem Herausnehmen und Erkalten des Tiegels in demselben befindliche Goldröllchen wird dann gewogen. Das erhaltene Gewicht wird die zur Probe verwandte Goldmenge liefern. Ist es auch nicht absolut silberfrei, so wird diese Gewichtsvermehrung durch den Kapellenraub, welcher in beschränktem Maße beim Abtreiben des Goldes erfolgt, so ausgeglichen, daß der Fehler in der Bestimmung sehr unbedeutend ist.

Bei sehr geringem Goldgehalte der Legirung, in welchem Falle vor dem Abtreiben Silber nicht hinzugesetzt zu werden braucht, ist das Ausplatten des nach dem Austreiben erhaltenen Kornes nicht nöthig, sondern es kann dasselbe ohne Weiteres mit Schwefelsäure behandelt werden.

---

3. Electronegative Metalle.

Zinn.

Das Zinn gehört zu den weniger häufig vorkommenden Metallen und findet sich niemals gediegen sondern oxydirt als Zinnstein und Schwefelzinn, verbunden mit anderen Metallen als Zinnkies.

Der Zinnstein (das Zinnerz) findet sich meistens in vierseitigen Prismen mit Oktaëderflächen zugespitzt; häufiger in Zwillingskrystallen mit der Grundform des quadratischen Oktaëders, faserig, derb, eingesprengt, abgerundet ꝛc. braun und schwarz, seltener gelbroth oder weiß. Diamant- bis glasglänzend, von 6,96 spec. Gew. Als Zinkspath oder gemeiner Zinnstein und als faseriges Zinnerz (Holzzinn). Der gemeine Zinnstein findet sich meistens von brauner oder schwärzlicher Farbe im Urgebirge des Erzgebirges, zu Ehrenfriedersdorf, Altenberg, Geyer, Johann-Georgenstadt in Sachsen, Joachimsthal, Schlackenwalde und Zinnwald in Böhmen, bei Gieren in Schlesien, in England, Frankreich, Spanien, China, Mexiko, Ostindien ꝛc.

Das faserige Zinnerz kommt meistens von lichterer Farbe, in rundlichen und stumpfeckigen Stücken mit Quarz und Turmalin im Schuttlande von Cornwallis und in Mexiko vor.

Die Bestandtheile des **Zinnsteins** sind = 99,00 Zinnoxyd, 0,55 Eisenoxyd, 0,75 Kieselerde; des **Holzzinns** 91,0 Zinnoxyd, 9,0 Eisenoxyd; in reinem Zustande ist demnach Zinnoxyd = SnO_2. — Abgerundete Krystalle von Holzzinn aus irischem Goldsande enthielten 95,56 Zinnoxyd, 2,41 Eisenoxyd, 0,84 Kieselerde. —

Der **Zinnkies** kommt mit der Grundform des Würfels meistens nur in krystallinischen oder körnigen Massen, aber auch derb und eingesprengt, stahlgrau ins Messinggelbe, metallglänzend, undurchsichtig von unebenem, muscheligem Bruch und 4,35 spec. Gew., bei Zinnwald, St. Agnes und St. Michaelsberg in Cornwall mit Kupfer und Eisenkies vor. Es kann dieses Mineral auf Zinn und Kupfer benutzt werden, wiewohl ersteres meistens nur aus dem Zinnstein ausgebracht wird. Die Bestandtheile des Zinnkieses sind im Wesentlichen nach verschiedenen Analysen 26—29% Zinn, 26 bis 30% Kupfer mit 30% Schwefel, außerdem Eisen und Zink in schwankendem Verhältniß. Der Zinnkies aus Cornwallis zeigte folgende Zusammensetzung: 28,94 Zinn, 26,31 Kupfer, 6,80 Eisen, 6,92 Zinn, 0,41 Blei und 29,89 Schwefel. Ein anderer ebendaher enthielt 26,58 Sn, 29,18 Cu, 6,73 Fe, 7,26 Zn, 29,16 S, 0,16 Gangart; **Zinnkies** von Zinnwald = 25,65 Sn, 29,38 Cu, 6,24 Fe, 9,68 Zn, 29,05 S. Im Allgemeinen läßt sich folgende Formel dafür aufstellen: $(2\,Cu_2\,S + Sn\,S_2) + 2\,(Fe\,S, Zn\,S)$.

Das ausgebrachte metallische Zinn ist silberweiß, sehr weich und hämmerbar, so daß es zu dünnen Blättchen von nicht mehr als $^1/_{1000}$ Zoll Dicke ausgeschlagen werden kann (Stanniol, Zinnfolie) und sich mit dem Messer schneiden läßt. Sein spec. Gew. entspricht 7,28; beim Biegen giebt es ein eigenthümliches Geräusch, das **Schreien** oder **Knirschen** des Zinns, zu erkennen und nach mehrmaligem Biegen bricht es mit hakigen Bruchflächen. An der Luft, im Wasser und in verdünnten Säuren bleibt es unverändert. Bei der Temperatur des siedenden Wassers läßt es sich zwar zu dünnem Draht ausziehen, welcher sehr weich und biegsam ist, aber sehr wenig Festigkeit besitzt. Bei 200° ist das Zinn so spröde, daß es sich pulverisiren läßt. Bei 230° nach Anderen bei 288° schmilzt es und verdampft in sehr hoher Temperatur. Bei mäßig starker Hitze wird das schmelzende Zinn leicht oxydirt. Es entsteht zuerst eine graue Haut, später aber ändert sich diese bei fortgesetztem Erhitzen in weißes Zinnoxyd (**Zinnasche**) um. In der Weißglühhitze verbrennt es mit leuchtender Flamme zu Oxyd.

Völlig reines Zinn läßt sich aus Zinnoxyd erhalten, welches man durch Oxydation von möglichst reinem käuflichem Zinn mit Salpetersäure und Aus-

waschen des Oxyds mit Salzsäure darstellen kann. Das so erhaltene Oxyd wird dann in einem Kohlentiegel oder unter Zusatz von Kohle reducirt.

Das im Handel vorkommende Zinn ist im Allgemeinen auch sehr rein, enthält aber geringe Mengen von Kupfer und Eisen, auch wohl Arsen. Sehr rein sind das Banka-Zinn und das englische Kornzinn.

Für die hüttenmännische Zinngewinnung ist, wie erwähnt, das einzige wichtige Erz das natürliche Zinnoxyd wie es als Zinnstein (Bergzinnerz auf Lagern, Gängen und Stockwerken (d. h. in kleinen zerstreuten Adern) im Granit, Gneiß ꝛc. oder auf secundären Lagerstätten, den sogenannten Seifenwerken oder Zinnseifen (Ablagerung von verschiedenen Geröllen als Holzzinn (Seifenzinn) vorkömmt. Die Zinnerze dieser Klasse sind reiner, als die ersteren, indem sie namentlich geringere Beimengungen enthalten und gewöhnlich nur mit Quarz, Eisenstein ꝛc. verwachsen sind.

Das Ausbringen des Zinns aus dem Zinnstein bezweckt die Reduction des darin enthaltenen Zinnoxyds in einer gewissen Temperatur und die Verwandlung der erdigen und anderen Gemengtheile in eine möglichst dünnflüssige Schlacke, aus der die Zinntheilchen sich möglichst gut absetzen können. Die Schmelzung wird in Schacht- oder Flammenöfen ausgeführt; jedoch ist das Gelingen eines guten Productes mit Schwierigkeit verknüpft, da das Zinnoxyd zu seiner vollständigen Reduction fast Weißglühhitze verlangt, bei welcher auch die Reduction anderer beigemengter Metalloxyde namentlich des Eisenoxyd erfolgt, wodurch, da die reducirten Metalle sich mit dem Zinn vereinigen, dieses unrein erzielt wird. Sind z. B. Arsen, Kupfer, Wismuth, Wolfram ꝛc. in dem Zinnstein enthalten, so verbinden sich auch diese Metalle theilweise mit dem Zinn. Die Menge der fremden Beimengungen steigt gewöhnlich bis zu 6%. Nur durch eine sorgfältige Röstung und nachherige Behandlung des Röstgutes mit Salzsäure lassen sich diese fremden Beimengungen zum größten Theil bis auf Wolfram entfernen. Ein anderer Uebelstand ist der, daß durch die Gegenwart des Eisenoxyduls eine theilweise Verschluckung des Zinnoxyds vermittelst der Kieselsäure veranlaßt wird; nur eine richtige Gattirung und Beschickung kann den Zinnverlust durch Verschlackung vermindern, wiewohl sie sich nicht ganz vermeiden läßt. — Eisenoxydreiche Erze werden mit Quarz, quarzige mit Kalk, Eisenfrischschlacken oder sehr eisenreichen Erzen, wolframhaltige mit Kalk beschickt.

Bei steigender Temperatur wird zwar das Ausbringen vermehrt, aber wenn das Zinn längere Zeit flüssig erhalten wird, so setzen sich daraus eisen- und zinnhaltige Legirungen (Härtlinge) ab, aus denen das Zinn durch wiederholtes Absaigern gewonnen werden muß. Da aber bei einer unreinen Beschickung immer zäheflüssige Verbindungen entstehen, so findet man in den Schlacken von der Zinnarbeit Körner derselben eingeschlossen, welche sich beim

Schmelzen des Zinns nicht vereinigen konnten. Auch enthält die Schlacke chemisch gebundenes Zinnoxyd oder Oxydul und ist deshalb gewöhnlich in einem besondern Schmelzen noch auf Zinn zu Gute zu machen, zu welchem auch Härtlinge, Rückstände vom Saigerungsprozeß (Dörner) und andere Abfälle kommen, die ein schlechteres Zinn liefern.

Bei der Gewinnung selbst ist zunächst die mechanische und chemische Vorbereitung der Zinnerze zum Schmelzen erforderlich, indem man die, diesem Erze beigemengten fremden Bestandtheile durch mechanische und chemische Prozesse zu entfernen sucht. Die mechanische Vorbereitung der Bergzinnerze wird durch Pochen und Verwaschen ausgeführt; hierauf folgt eine Röstung des auf diese Weise concentrirten Zinnsteins, wobei die fremden Metalle entweder verflüchtigt oder in specifisch leichte und zerreibliche Oxyde sich verwandeln lassen, die dann zum größten Theil vom Zinnstein durch Verwaschen getrennt werden können. — Zuweilen wird bei diesem Rösten auch arsenige Säure als Nebenproduct gewonnen, wie es z. B. in Sachsen und Cornwall der Fall ist. Auch laugt man wohl geröstete Kupfer- und Eisenkies-haltende Zinnsteine aus, zu welchem Zwecke man sie nach dem Rösten erst eine Zeitlang angefeuchtet verwittern läßt.

Die Vorbereitung des Seifenzinns ist ungleich einfacher, als die der Bergzinnerze, indem man dasselbe ungeröstet auf Schlämmgräben (Zinnwäsche) verwäscht, den Rückstand siebt, das Siebgrobe einer Handscheidung unterwirft und das Siebfeine pocht und verwäscht.

Um die durch Pochen, Rösten und Verwaschen nicht abzuscheidenden fremden Substanzen, möglichst vollständig zu entfernen, hat man in Vorschlag gebracht, das Erz mit verdünnter Salzsäure auszuziehen, für welchen Zweck die gepochten Zinnerze in hölzernen Bottichen mit verdünnter Salzsäure zu einem Brei angerührt, mehrere Stunden digerirt und dann mit Wasser ausgelaugt werden.

Das Verschmelzen geschieht, wie erwähnt, je nach dem zu Gebote stehenden Brennmaterial, entweder in Flammen- oder Schachtöfen, wobei eisenhaltiges Zinn, Hartlinge, Schlacken, Gekrätz und Flugstaub erzielt werden.

Das eisenhaltige oder Rohzinn wird einem Raffiniren oder Läutern unterworfen, welches in dem erwähnten Saigerprozeß, dem Zinnpauschen, wie es in Sachsen und Böhmen üblich ist, oder in ein nochmaliges Einschmelzen in demselben Flammenofen, in welchem das Zinn erzeugt wurde, besteht, indem bei möglichst niederer Temperatur das Schäumen (Polen) in einem gußeisernen Kessel, an der Seite des Schmelzofens befindlich, mit einer besondern Heizung vorgenommen wird.

Zu Altenberg im sächsischen Erzgebirge findet sich der Zinnstein in einem jüngern Granit, welcher vom älteren Gebirge umgeben ein Stockwerk

bildet, und von Schwefel- und Arsenikkies, Wolfram und Eisenglanz begleitet den Namen Zinnzwitter führt. Dieses Erz wird zunächst naß aufbereitet, nachdem zuvor sehr harte Stücke durch Brennen in freien Haufen mürbe gemacht werden. Die große Aehnlichkeit hinsichtlich der Dichte des Zinnsteins und der begleitenden Mineralien bedingt eine unvollständige Entfernung derselben, welche außerdem stets von 1—30% Zinnerz steigendem Verlust verbunden ist.

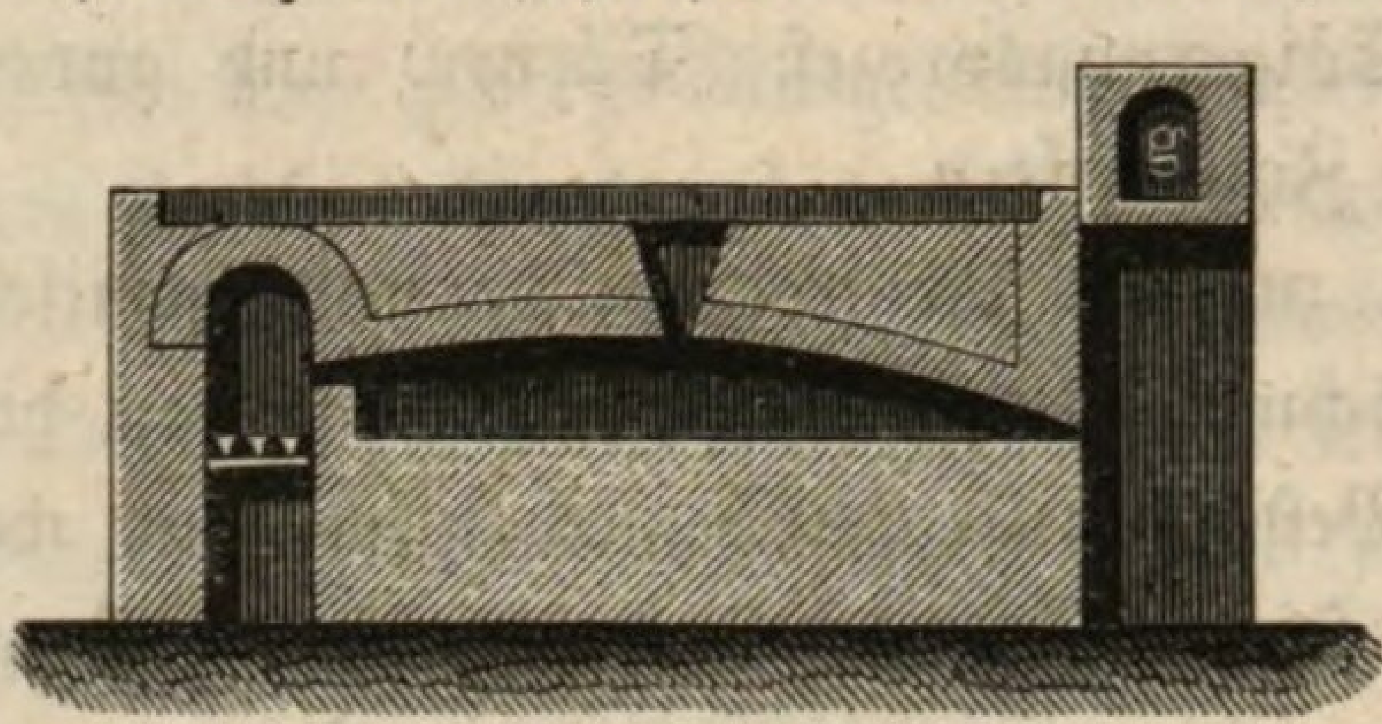


Fig. 54.

Die Schliche werden zu einer zweiten Aufbereitung in Flammenöfen mit Giftthürmen geeignet gemacht, um die aus dem Arsenkies entwickelte arsenige Säure zu entfernen. Ein solcher mit einem Giftfange g versehener Röstofen ist in Figur 54 abgebildet, wiewohl man in neuerer Zeit auch englische Flammenöfen zum Rösten benutzt.

Das Zinnoxyd bleibt unverändert, aber ein großer Theil der Kiese und anderer schweren Mineralien wird oxydirt und aufgelockert. Zur vollständigen Zerlegung der arsensauren Salze pflegt man gegen das Ende der Röstung einen Kohlenzusatz zu geben. — Diese so erhaltenen Schliche werden nun nochmals in Schlämmgräben verwaschen und dann mit einem Gehalt von etwa 70% Zinn verschmolzen. — Eine weitere Reinigung mittelst Salzsäure, die meist vorgenommen wird, ist früher erwähnt worden.

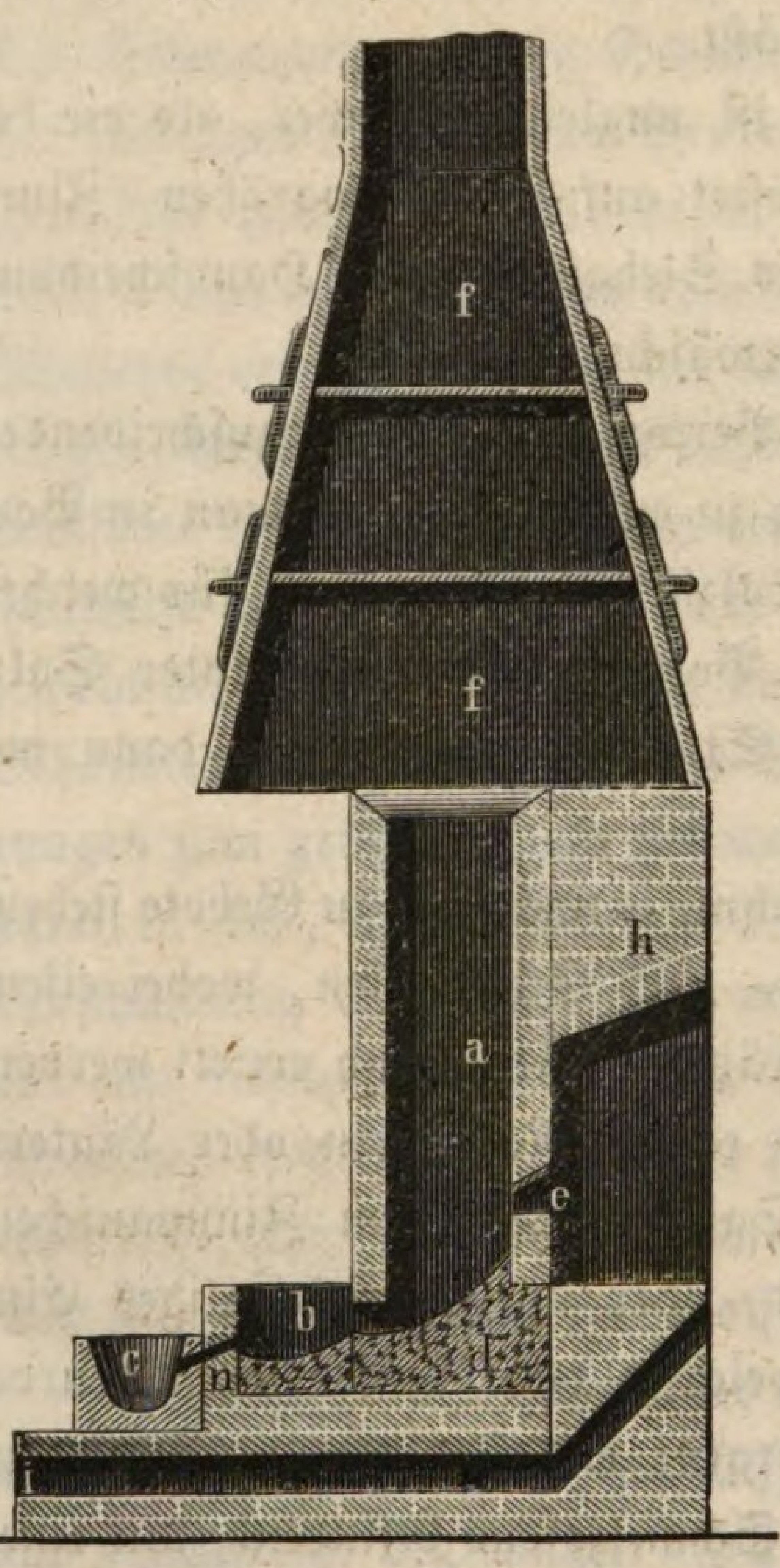


Fig. 55 A.

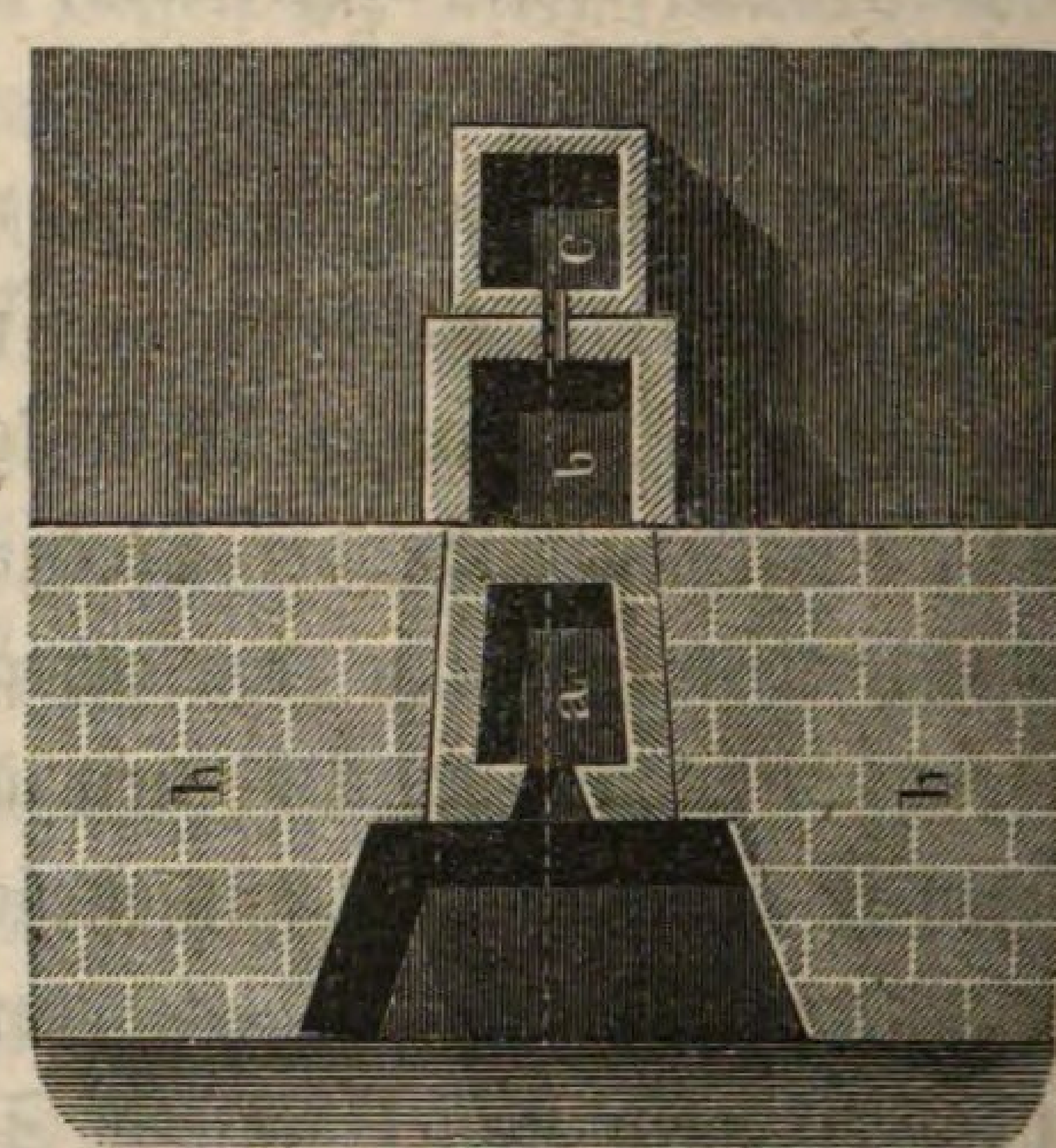


Fig. 55 B.

Die Schmelzung der aufbereiteten und gereinigten Schliche wird, nachdem diese auf einem über dem Roste befindlichen Heerde getrocknet worden

sind, in kleinen etwa 10 Fuß hohen Spuröfen (mit Flugstaubkammern versehen) vorgenommen, wovon Fig. 55 A einen senkrechten Durchschnitt, Fig. 55 B einen Grundriß liefert; a ist der Schacht, dessen Wand, gewöhnlich aus Granitplatten gebildet mit dem Rauchgemäuer, h, umgeben sind; d, die Sohle des Ofens, welche meistens aus einem Granitstücke so geschnitten ist, daß es nach der Brust des Ofens zu steil abfällt; b der Vortiegel aus Granitplatten gebildet, und, wie die Sohle, mit Gestübbe ausgekleidet; c ein Kochherd, welcher durch den Kanal n mit dem Vortiegel in Verbindung steht; i ist der Abzug; f sind Flugstaubkammern und l ist die Form für das Gebläse.

Die Beschickung wird in Schichten von 18 Ctr. Schlieche mit $^1/_8$—$^1/_4$ Ctr. Ofengekrätz etwa 1 Ctr. verwaschenen Schmelzrückständen, unter Zusatz von 65% Zinnerzschlacken abwechselnd mit weichen Holzkohlen in den Ofen gebracht, und liefert etwa $6^1/_2$ Ctr. Zinn.

Die Reduction des Zinnoxyds wird vorzugsweise durch das Kohlenoxydgas und Wasserstoffgas der Ofenluft bewirkt. Zinn und Schlacke fließen unausgesetzt in den Vortiegel b; die reichere Schlacke, welche noch Zinn eingeschlossen enthält, wird gleich wieder in den Ofen zurückgegeben; die ärmeren hingegen werden durch Begießen mit kaltem Wasser abgeschreckt, abgehoben und beim nächsten Schmelzen zugesetzt. Sobald der Tiegel b mit Zinn gefüllt ist, fließt das flüssige Metall beständig durch den Kanal n in den Abstichtiegel oder Nachheerd c.

Während 24 Stunden werden durchschnittlich 32 Ctr. Schlich mit 16 Ctr. Schlacken bei einem Kohlenverbrauch von 16 Maß = $15^3/_4$ Kubikfuß verschmolzen. Von 100 Schlich werden 50—58 Zinn erzielt.

Das aus einem Schlich erzielte Zinn läßt man so weit abkühlen, daß ein hineingehaltener Span nicht mehr verbrennt, und gießt es dann auf eine starke Kupferplatte aus. Das aus unreinem Schlich ausgebrachte eisen-

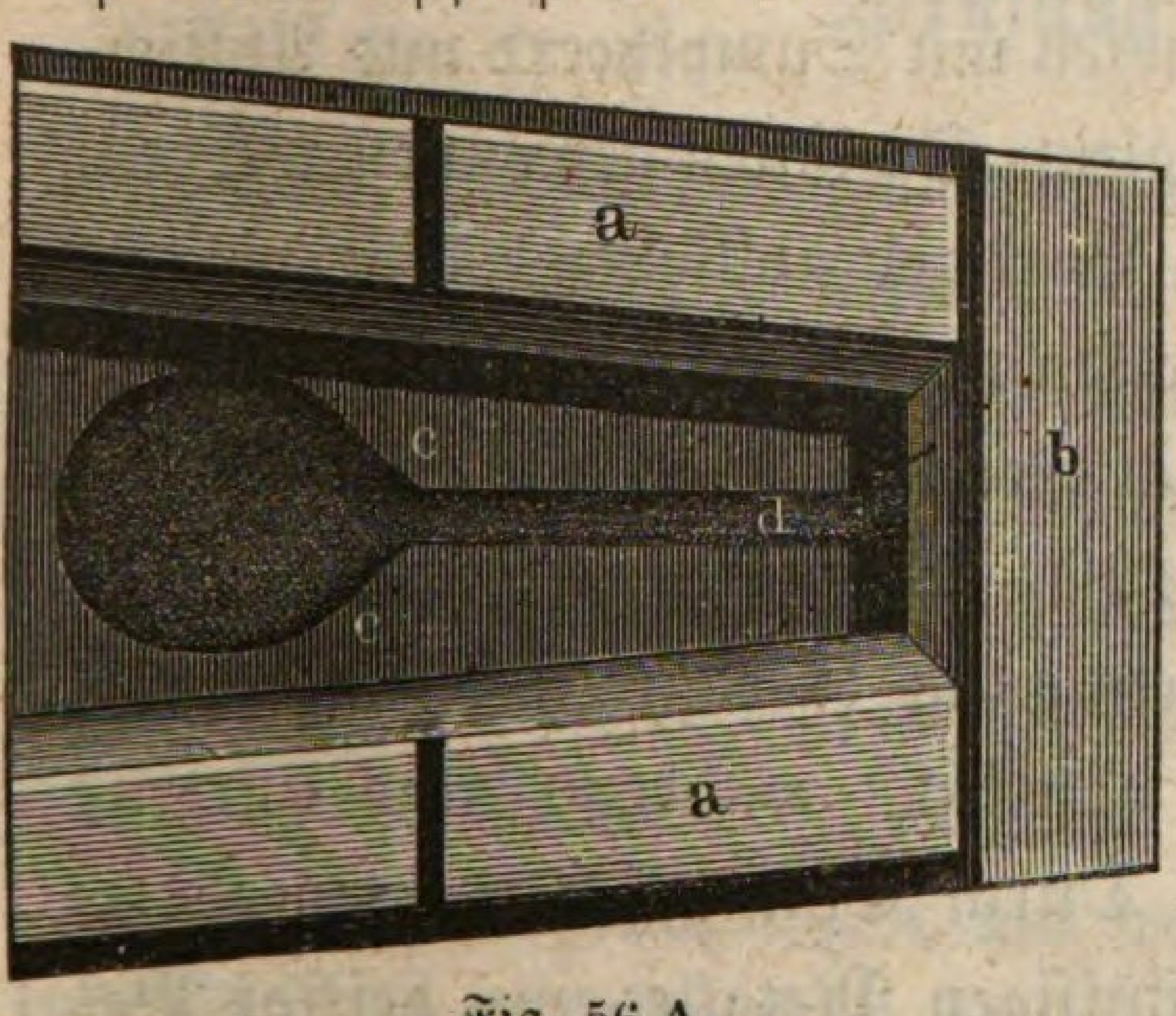


Fig. 56 A.

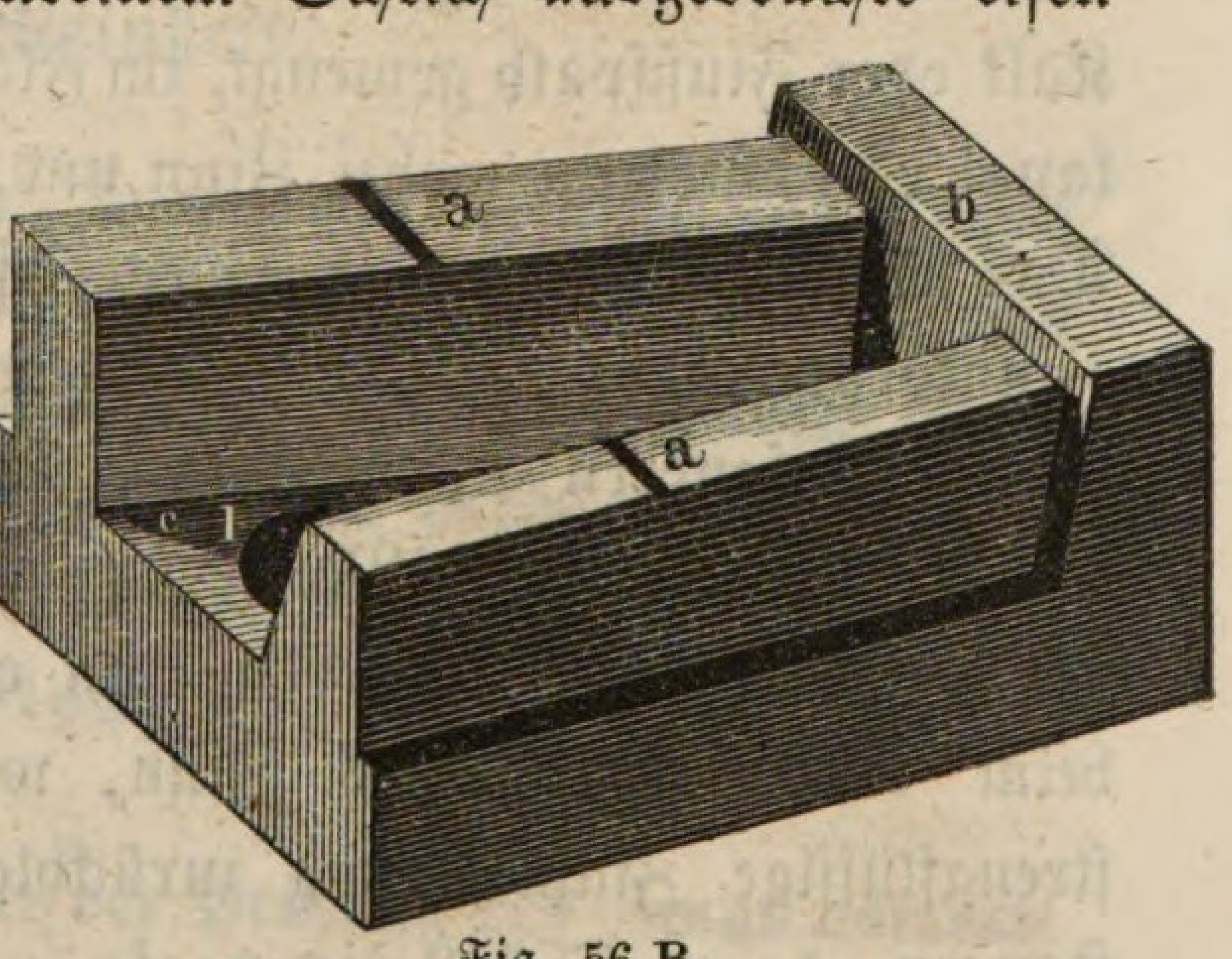


Fig. 56 B.

haltige unterwirft man vor dem Ausgießen einer Saigerung (dem Pauschen) mittelst glühender Kohlen auf dem sogenannten Pauschheerde (Fig. 56), einer mit Kohlenpulver bedeckten, aus Eisenplatten oder festgestampftem

Thon (schwerem Gestübbe) angefertigten, abschüssigen 3′ langen Herdsohle (siehe Fig. 56), auf welcher eine 8″ hohe Schicht von glühenden Kohlen ausgebreitet und dann das aus dem Pauschheerde geschöpfte Zinn an der höchsten Stelle ausgegossen wird. Das reinere flüssige Zinn rinnt durch die Kohlen und vereinigt sich in einem Tiegel l unter der durch die Steigung des Heerdes gebildete Rinne, während zähflüssige oder schwere, schmelzbare, eisenhaltige Massen in den Kohlen zurückbleiben. Diese Operation wird meistens einige Male mit dem abgeflossenen Zinn wiederholt, wonach der auf dem Heerde gebliebene Rückstand, mit einem Hammer geklopft noch flüssiges Zinn abgiebt, welches dann ebenfalls auf eine Kupferplatte gegossen wird. Die Rückstände (die Dörner) werden beim Schlackentreiben zugesetzt, welches in einem besondern, in einem etwa 5′ hohen Ofen ausgeführten, Schmelzen besteht, welchem Dörner, Härtlinge, Ofenbruch, Flugstaub zugesetzt werden, wodurch ein reineres Zinn erzielt wird.

Sachsen erzeugt jährlich 2000 bis 2300 Ctr. Zinn.

In England wird das Bergzinnerz in Flammenöfen verschmolzen, welche einen geringen Verlust an Zinn gestatten, aber auch ein unreineres Zinn liefern. Zu Cornwall wird ein Zinnerz verschmolzen, welches mit Kupferkies, Schwefelkies, Wolfram, Magneteisenstein ꝛc. gemengt ist. Nachdem dasselbe durch Pochen und Waschen auf Kehrheerden in Schlich umgewandelt worden ist, röstet man diesen in ähnlichen Oefen, wie sie in Sachsen zu demselben Zwecke gebräuchlich sind.

Nach beendigter Röstung läßt man die Schliche einige Zeit an der Luft verwittern, um eine weitere Bildung von schwefelsauren Salzen zu veranlassen, worauf sie ausgelaugt werden, und eine Kupfervitriol-haltige Lösung liefern, aus der man Cementkupfer gewinnt. Der Rückstand wird nach dem Sieben und abermaligem Verwaschen mit magerem Steinkohlenklein, etwas Kalk oder Flußspath gemengt, im Flammenofen mit Sumpfheerd und Abstichkanal verschmolzen, wobei Zinn und zinnhaltige Schlacken gewonnen werden. Das Metall läßt man in einem eisernen Vortigel abfließen, hebt die an Zinnkörner reiche darüber befindliche Schlacken ab und behandelt sie für sich in einer besondern Schmelzung. Das noch ziemlich unreine Zinn wird in Blöcke gegossen, die in Mengen von etwa 120—130 Ctr. in Flammenöfen 20 Minuten erhitzt werden, um eine Reinigung zu erzielen. Es erfolgt beim Aussaigern reines Zinn, welches abfließt, während eine unreine strengflüssige Zinnlegirung zurückbleibt. Durch Eintauchen grüner Holzstangen, deren Destillationsgase in dem flüssigen Metalle eine heftige Bewegung veranlassen, wird das unreine Zinn raffinirt, indem durch das Aufwallen vorhandenes Zinnoxyd und Unreinigkeiten an die Oberfläche gerissen werden, während gleichzeitig eine Ausscheidung von Härtlingen erfolgt.

Man läßt nun das Metall ruhig bis zu einer gewissen Temperatur erkalten, schöpft das reinste Zinn ab und gießt es in Formen von Granit zu Blöcken. Die mittleren Schichten liefern ein weniger reines Zinn und die untersten Schichten müssen noch einmal abgesaigert werden. — Das so erhaltene Zinn kommt im Handel unter dem Namen „Blockzinn" vor.

Das Seifenzinn oder Zinnerz der Seifenwerke liefert, seiner Reinheit wegen, das vorzüglichste Zinn, welches durch eine einfache Reductionsarbeit mittelst Kohlen daraus gewonnen wird. Zu Cornwall wird das Erz, nachdem es durch einfaches Waschen von Sand und Geröll gereinigt worden ist, in 16 Fuß hohen Sumpföfen ohne Zuschläge mit Holzkohlen verschmolzen und das dadurch gewonnene Seifenzinn in Formen geschöpft. Beim Abkühlen sondern sich die reinen Schichten von den unreinen, von denen die letzteren in den Schmelzofen zurückgegeben, die ersteren in einen Raffinirkessel geschöpft und durch Eintauchen nasser Holzkohlen, Abschäume der an die Oberfläche getriebenen Unreinigkeiten gereinigt und dann in 120—130 Pfd. schwere Blöcke gegossen werden. Mitunter kommt dieses Zinn auch in Form kleiner rundlicher Stückchen (Körnerzinn) in den Handel, welche erhalten werden, wenn man die Blöcke so weit erhitzt, daß das Metall spröde und brüchig wird und von einer beträchtlichen Höhe herabfallen läßt.

Dieses Körnerzinn ist herrlich glänzend und enthält nur zuweilen eine Spur Eisen. — England erzeugt jährlich 200000 Ctr. Zinn.

Das aus Malakka und Banka nach Europa gebrachte Zinn ist ebenfalls sehr rein, das Malakkazinn kommt in kleinen vierseitigen $^1/_2$—$^3/_4$ Pfd. schweren Pyramiden zu uns, das Bankazinn in Blöcken von 40 — 50 oder 120—130 Pfd.

Prüfung der Reinheit.

Das oben erwähnte ostindische Zinn, so wie das englische Körnerzinn enthalten höchstens eine Spur von Unreinigkeiten und sind als chemisch rein zu betrachten; das sächsische Zinn hingegen enthält mitunter anderen Substanzen, die es den beiden angeführten nachstellen. Die Probe eines Körnerzinns erhält nur eine Spur von Eisen; freies Blockzinn ebenfalls, aber daneben 0,0024 Kupfer; gewöhnliches Blockzinn, 0,010 Kupfer, 0,002 Eisen, 0,001 Arsenik.

Die Verunreinigungen, auf welche bei der Prüfung des Zinns namentlich Rücksicht zu nehmen ist, beziehen sich auf Arsen, Eisen, Wismuth, Kupfer, Zink, Blei, Antimon.

Arsen wird auf die bekannte Weise mittelst der erwähnten Wasserstoffgas-Probe nachgewiesen. Bei der Behandlung des Zinns mit Salzsäure

entweicht dieses Gas und kann nach der mehrfach erwähnten Methode erkannt werden. Oxydirt man das Zinn durch Salpetersäure so finden sich die meisten fremden Metalle, welche als Verunreinigungen vorkommen, in der von dem Zinnoxyd abfiltrirten Lösung, Eisen wird durch Blutlaugensalz, Kupfer durch Ammoniakflüssigkeit, Blei durch Schwefelsäure, entdeckt. Ist Wismuth in der Lösung vorhanden, so wird nach fortgesetztem Eindampfen, bis zur Entfernung des größten Theils der Säure, hinzugesetztes Wasser eine weiße Trübung verursachen; — zur weiteren Bestätigung kann der Niederschlag der Löthrohrprobe unterworfen werden. Zur Prüfung auf Zink wird die salpetersaure Lösung mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Zur Vertreibung des Gases wird die von dem etwa gebildeten Niederschlage abfiltrirte Lösung unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, gekocht und Aetznatron zugesetzt. Erfolgt dann ein Niederschlag von weißer Farbe, der sich in überschüssigem Aetznatron ganz wieder löst und aus dieser alkalischen Lösung durch Schwefelwasserstoff wieder weißlich niedergeschlagen werden kann, so ist in dem Metallgemisch damit Zink nachgewiesen.

Etwa vorhandenes Antimon wird von der Salpetersäure nicht gelöst und bleibt neben dem Zinnoxyd im oxydirten Zustande zurück. Durch Behandlung des weißen Pulvers mit Weinsäure wird sich das Antimonoxyd lösen und kann in dieser Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, welches einen orangefarbenen Niederschlag liefern wird, erkannt werden. Auch wird das Verhalten des ursprünglichen weißen pulverförmigen Körpers vor dem Löthrohre Antimon erkennen lassen, indem sich in diesem Falle ein weißer Rauch und spröde Metallkörner bilden werden.

Uebrigens hat man auch in der Bestimmung des specifischen Gewichts des Zinns ein Mittel, dessen Reinheit zu prüfen; je geringer das spec. Gew. desto reiner ist das Zinn.

Anwendung des Zinns.

Das Zinn wird zu Legirungen und, früher häufiger als jetzt, zu Geschirren für den Haus- und Tischgebrauch, zu Destillirblasen, Kühlapparaten, Röhren rc. verwendet, wozu, streng genommen, das feinste Zinn benutzt werden soll, wiewohl es nicht selten mit Blei versetzt wird. Ferner wird es zum Verzinnen von Eisen- Kupfer- und Messingwaaren benutzt.

Sowohl durch Walzen, als auch durch Schlagen mit dem Hammer wird es zu Zinnblech, selten zu starkem Blech, meistens zu dünnen Blättern (Stanniol, Zinnfolie) ausgeschlagen, welche man theils zum Ausfüllen, von Kästen, Büchsen, zum Einschlagen verschiedener Artikel von Seifen, Chocolade benutzt, theils aber auch zum Belegen von Spiegeln verwendet. — Zum

Schlagen des Stanniols bedient man sich verschiedener Hämmer, die länglich viereckige Bahnen, und ein Gewicht von 40—50 Pfd haben. Die Ambose sind mit stählernen geschweiften Bahnen versehen. Auch pflegt man wohl Stanniol für das Belegen von Spiegeln mit Handhämmern auf steinernen oder metallenen Platten zu schlagen.

Unter den Legirungen des Zinns sind namentlich die mit Zink, Antimon und Blei zu erwähnen, von denen mit Kupfer (Bronze, Kanonenmetall, Glockengut, Spiegelmetall) ist beim Kupfer ausführlicher die Rede gewesen.

Mit Zink legirt es sich sehr leicht und eine solche Legirung ist härter und spröder, als Zinn. Unächtes Blattsilber (Silberschaum) ist Zinn mit etwas Zink versetzt zu dünnen Blättchen ausgeschlagen. Mit Antimon liefert es das vielfach zu Löffeln, Leuchtern benutzte Britanniametall, welches auf 100 Th. 90 Th. Zinn und 10 Th. Antimon enthält. Jedoch werden auch ähnliche Legirungen, welche auch etwas Kupfer enthalten, zu gleichen Zwecken benutzt, so ergab z. B. die Analyse von verschiedenem Britanniametall: 90,70 Th. Zinn, 9,20 Antimon und 0,09 Kupfer; ferner 90,57 Zinn, 9,40 Antimon und 0,03 Kupfer; ein anderes Fabricat enthielt 85,7 Zinn, 10,4 Antimon, 1,0 Kupfer, 2,9 Zink.

Die aus Britanniametall roh gefertigten Gegenstände werden auf hölzernen mit Leder überkleideten Scheiben mit feinem Sand geschliffen, dann auf der Handfläche mit trocknem Tripelpulver polirt, außerdem kommen aber auch Polirstahl oder Blutstein beim Poliren in Anwendung.

Als ähnliche Legirung kann das zu Löffeln, Gabeln, Theekannen benutzte Mètal argentin, welches sich aus 85,5 Zinn und 14,5 Antimon bestehend zeigte, Plate pewter: 89,3 Zinn, 7,1 Antimon, 1,8 Kupfer, 1,8 Zink) angeführt werden. Zinn mit kleinen Mengen Kupfer, Wismuth und Antimon, legirt liefert das zu Löffeln häufig benutzte Compositionsmetall. — Zur Darstellung einer Legirung für Compositionsfeilen soll man 8 Th. Kupfer, 2 Th. Zinn, 1 Th. Zink und 1 Th. Blei unter einer Boraxdecke zusammenschmelzen.

Mit Blei legirt liefert das Zinn (1 Th. auf 2 Th. Z.), wie beim Blei erwähnt worden ist, das Schnellloth des Klempners; außerdem werden aber häufig aus Zinn und Blei gefertigte Legirungen zu verschiedenen Geräthschaften benutzt, so ist z. B. eine Legirung aus 3 Th. Blei und 1 Th. Zinn durch einen herrlichen Glanz ausgezeichnet; jedoch darf die Legirung, wenn verdünnte Säuren oder saure Speisen nicht Bleioxyd aus derselben auflösen sollen, niemals mehr als ein Drittheil der Menge an Blei enthalten. Uebrigens ist erwähnenswerth, daß die Legirungen aus Zinn und Blei sich leichter oxydiren als die reinen Metalle für sich.

Das Verhältniß der beiden Metalle läßt sich in den Legirungen leicht

dadurch bestimmen, daß man dieselbe mit Salpetersäure behandelt, welche das Zinn in unlösliches Zinnoxydhydrat und das Blei in, durch heißes Wasser, zu entfernendes salpetersaures Bleioxyd verwandelt, 100 Th. des geglühten Zinnoxyds zeigen 78,6 Zinn an. — Das Blei kann unter bekannten Vorsichtsmaßregeln, durch Schwefelsäure gefällt, oder auch aus dem Verlust bestimmt werden. — 100 schwefelsaures Bleioxyd enthalten 68,3 Blei.

Auch läßt sich das specifische Gewicht der Legirung als Mittel zur Bestimmung der Zusammensetzung einer Legirung benutzen; jedoch liefert nur eine Legirung (aus 2 Vol. Zinn und 1 Vol. Blei) das berechnete arithmetische Mittel, die übrigen Verhältnisse zeigen dieses stets geringer.

Die gebräuchlichsten Legirungsverhältnisse zeigen folgende specifischen Gewichte.

Verhältniß	spec. Gew.
3 Th. Zinn und 1 Th. Blei	7,9942
5 „ „ „ 2 „ „	8,1093
2 „ „ „ 1 „ „	8,2669
3 „ „ „ 2 „ „	8,4937
1 „ „ „ 1 „ „	8,8640
2 „ „ „ 3 „ „	9,2653
1 „ „ „ 2 „ „	9,5535
2 „ „ „ 5 „ „	9,7701
1 „ „ „ 3 „ „	9,9387
2 „ „ „ 7 „ „	10,0734
1 „ „ „ 4 „ „	10,1832

In mehren Staaten ist eine Legirung von Zinn und Blei innerhalb bestimmter Gränzen gestattet, unter der Bedingung, daß durch verschiedene aufgeschlagene Stempel die Beschaffenheit des Zinns angegeben wurde. Man hat auch die Legirungen ferner besonders benannt, so z. B. 2 pfündig, wenn in 3 Pfd. 2 Pfd. Zinn, 4 pfündig, wenn 3 Pfd. Zinn, 5 pfündig, wenn 4 Pfd. in der Legirung enthalten sind. Erstere wird nur zum Spielzeuge verwendet, da sie für Küchengeräthschaften durchaus nachtheilig ist.

Als Legirungen für Letternmetall, welche mehr Härte, Zähigkeit, Dauerhaftigkeit besitzen, als die beim Blei erwähnten, sind folgende empfohlen worden. 3 Th. reines oder mit ein wenig Blei versetztes Zinn und 1 Th. Antimon. Ferner 20 Th. Zinn, 100 Th. Blei, 30 Th. Antimon, 8 Th. Nickel, 5 Th. Kobalt, 8 Th. Kupfer, 2 Th. Wismuth; letztere Legirung ist auch besser zum Gießen geeignet, als die gewöhnliche.

Mit Eisen hat man das Zinn ebenfalls in verschiedenen Verhältnissen zu legiren versucht; 6 Th. Zinn und 1 Th. Eisen liefern eine Legirung, welche halb hämmerbar, in der Wärme spröde und von stahlgrauem Korn

ist; sie soll sich sehr gut zu Verzierungen eignen und diese weit haltbarer machen, als wenn zur Fabrikation von Weißblech reines Zinn angewendet wird. Als constante Legirung hat man durch Versuche zwei kennen gelernt, von denen die eine aus 2,1 Zinn und 1 Eisen zusammengesetzt, hämmerbar, härter als Zinn, aber nicht sehr glänzend ist, die andere besteht aus 2 Eisen und 1 Zinn, ist aber wenig hämmerbar.

Das Zinn dient ferner bekanntlich zum Ueberziehen von Gefäßen aus anderen Metallen, namentlich zum Verzinnen von Eisenblech, wovon bei der Blechfabrikation die Rede gewesen ist, so wie auch dort des Moirirens des verzinnten Bleches gedacht wurde.

Das Verzinnen von Gefäßen aus Kupfer, Messing, Schmiedeeisen ꝛc. kann leicht ausgeführt werden, indem man das zu verzinnende Gefäß bis zum Schmelzpunkte des Zinns erhitzt, geschmolzenes Zinn in dasselbe preßt und nun mittelst eines Büschels Heede oder Werg, welcher mit Salmiak bestreut ist, das geschmolzene Zinn in dem Gefäße vertheilt. Gegenstände von Messing werden zum Zweck des Verzinnens in einem verzinnten Kessel mit Zinnkörnern (Zinnsud oder Weißsud) und mit einer Lösung von saurem weinsaurem Kali (Weinstein, Cremortartari) einige Stunden lang gekocht. Die verzinnten Gegenstände werden dann mit Kleie oder mit Sägespänen abgerieben. Auch kann man eine Mischung zu demselben Zwecke benutzen, welche dargestellt wird, indem man Zinn in einem Gemische von 1 Th. Weinstein, 2 Th. Alaun, 2 Th. Kochsalz und der erforderlichen Menge Wasser auflöst. Auf diese Weise verzinnt man z. B. Stricknadeln. Ferner eignet sich eine Lösung von Zinnoxyd in Kalilauge sehr gut zum Verzinnen kupferner und messingener Gegenstände. Man braucht diese nur mit jener Lösung in Berührung mit Zinnspänen zu kochen.

Zur Verzinnung von Eisen und anderen Metallen z. B. Haken und Oehsen, Nägel ꝛc., beizt man diese erst in einem kochenden Bade von 20 Th. Wasser, 1 Pfd. Ammoniakalaun, 2 Loth Zinnsalz; durch Zusatz von Zinnspänen wird dann das Zinn auf die Metalle niedergeschlagen.

Für die Verzinnung von Gußeisen, von Küchengeräthen ist ferner folgende Vorschrift empfohlen worden. Die Gegenstände werden zunächst, um dieselben zu entkohlen, in feuerfesten Käften von Thon eingesetzt und mit gepulvertem Eisenhammerschlag, Braunstein, Zinkoxyd umgeben; die Käften werden dann mit einem Deckel von feuerfestem Thon zugedeckt, und nachdem derselbe mittelst eines Thonkitts festgeklebt worden, 4—6 Stunden lang bis zum Rothglühen erhitzt. Hierauf werden die Gegenstände nach dem Abkühlen herausgenommen und mit verdünnter Salzsäure (von 8—10° B.) gebeizt; dieselben bleiben etwa 1/2 Stunde mit der Säure in Berührung, werden alsdann herausgenommen und mit Sand blank gescheuert, hierauf noch einige Minuten

lang in verdünnte Salzsäure eingelegt, wo sie dann zur Verzinnung vorbereitet sind. Diese geschieht dadurch, daß die Gegenstände in ein Bad von geschmolzenem Zinn, welches mit geschmolzenem Chlorzink bedeckt ist, eingetaucht werden.

Nach erfolgter Verzinnung werden sie aus dem Bade herausgenommen, mit Wasser nach dem Erkalten abgewaschen, und in Sägespänen abgetrocknet.

Nach einem andern Verfahren werden die gußeisernen Geschirre durch Glühen mit rothem Eisenoxyd entkohlt, eine Operation, die in gußeisernen Gefäßen vorgenommen werden kann. Die Verzinnung wird dann dadurch bewirkt, daß man die Gegenstände nun in flüssiges Zinn taucht, dessen Oberfläche mit Talg oder Fett bedeckt ist.

Zum Verzinnen des Eisendrahts soll man, wie mit dem Verzinken desselben verfahren; der abgebeizte Draht wird nämlich zuerst abgebeizt und nun in geschmolzenes Zinn gebracht. Nachdem er herausgenommen ist, glättet man ihn und befreit ihn von überschüssigem Zinn, indem man ihn durch ein Zieheisen gehen läßt. Da nun das Zinn aber noch immer nicht erstarrt ist, so führt man den Draht durch ein Rohr, durch welches kaltes Wasser fließt. Darauf wird in einem andern Rohr, durch welches Wasserdampf strömt, getrocknet.

Für galvanische Verzinnung ist ein Bad von 21 Pfd. Wasser, 10 Pfd. pyrophosphorsaurem Natron und 4 Pfd. geschmolzenem Zinnchlorid empfohlen worden — der positive Pol ist eine Zinn-Anode.

Um Zinkgegenstände zu verzinnen, erhitzt man ein Gemisch aus 2 Th. gereinigtem Weinstein 1 Th. Zinnchlorid und 4—5 Th. Wasser bis auf 75° C. Man legt dann die Gegenstände einige Secunden in diese Flüssigkeit, reibt sie, ohne sie vorher abzuspülen, mit etwas feinem Sande, dem etwas Thon zugesetzt ist, so lange ab, bis sie vollkommen glänzend erscheinen. Soll durch Anreiben verzinnt werden, so versetzt man die Flüssigkeit mit so viel feinem Sand, daß sie einen flüssigen Brei bildet, und reibt oder bürstet mit diesem die Gegenstände.

Um jedes Metallstück von beliebiger Größe und Form, auf kaltem Wege, ohne Anwendung einer galvanischen Batterie, haltbar und rein zu verzinnen, ist empfohlen worden 1 Th. Zinnsalz (Zinnchlorür), $^1/_4$ Th. Salmiak, 1 Th. Kochsalz in 2 Th. Salpetersäure mit 4 Th. Salzsäure gemischt, aufzulösen. Diese Flüssigkeit wird nun nach Verschiedenheit der zu verzinnenden Metalle und nach Maßgabe der Zeit, in der die Verzinnung vor sich gehen soll, in verschiedenen Graden und Abstufungen verdünnt; das zu verzinnende Metallstück wird, nachdem es rein gebeizt und gescheuert wurde, in die verdünnte

Flüssigkeit gebracht und je nachdem die Zinnschicht dünner oder dicker sein soll, kürzere oder längere Zeit darin gelassen.

Bei der Verzinnung von Kupfer und Eisen wird das zu verzinnende Stück mit einem Stücke Zinkdraht in Berührung gebracht, wodurch die Verbindung der beiden Metalle um so schneller und sicherer erfolgt.

Nach neueren Erfahrungen hat man mit dem Kochen von Essig in zinnernen oder verzinnten Gefäßen sehr vorsichtig zu sein, da der kochende Essig Zinn auflöst.

Verbindungen des Zinns.

Als Verbindungen des Zinns mit dem Sauerstoff sind deren drei bekannt: Zinnoxydul (SnO) ein Sesquioxydul (Sn_2O_3) und ein Oxyd (SnO_2).

Zinnoxydul (SnO; in 100 Th. 87,88 Zinn und 12,12 Sauerstoff) ist von schwarz-grauer Farbe, in Wasser unlöslich, oxydirt sich bei gewöhnlicher Lufttemperatur nicht, verbrennt aber durch Erhitzen zu Zinnoxyd und verglimmt wie Schwamm, wenn es von einem glühenden Funken getroffen wird; es löst sich in kalter verdünnter Salpeter- und Salzsäure auf. Mit 5% Wasser bildet es ein weißes Hydrat, welches leichter löslich ist, als das geglühte Oxydul. Mit farblosen Säuren bildet das Zinnoxydul unangenehm metallisch schmeckende farblose oder gelbliche Salze, welche in Wasser gelöst, in weiße basische Salze, welche sich als unlöslich abscheiden, und in saure lösliche zerlegt werden. Ist aber eine hinlängliche Menge von Salzsäure, Weinsteinsäure oder Weinstein vorhanden, so wird dadurch die Zersetzung verhindert.

Das Zinnoxydul läßt sich auf trocknem und nassem Wege darstellen. Wird Zinn bis zum Schmelzen erhitzt und längere Zeit in dieser Hitze erhalten, so bedeckt es sich mit einem aschgrauen Häutchen von Oxydul. Auf nassem Wege bereitet man es sich gewöhnlich aus Zinnchlorür, indem man Zinn in Salzsäure auflöst, wobei Wasserstoff entweicht, während sich das Chlor mit dem Zinn zu Zinnchlorür vereinigt. Fällt man dieses mit kohlensauren Alkalien, so erhält man weißes Zinnoxydulhydrat, welches mit luftfreiem Wasser ausgewaschen, bei einer Temperatur von 80° getrocknet und dann in einer Retorte erhitzt, durch welche man Kohlensäure leitet, dunkelbraunes fast schwarzes Oxydul liefert. — Wird Zinnoxydulhydrat in Kalilauge gelöst, und läßt man die Lösung langsam verdampfen, so scheidet sich bei einer gewissen Concentration wasserfreies Oxydul krystallisirt ab. Dampft man eine Lösung von Zinn in Salzsäure in Berührung mit einem Stück Zinn so weit ein, daß sie beim Erkalten zu Chlor oxydirt, und setzt mit 4 Th. desselben 7 Th. krystallisirtes kohlensaures Natron hinzu, erhitzt hierauf die flüssige Masse in einer Schale, unter fortwährendem Umrühren, bis sie völlig

schwarz geworden ist und zieht schließlich nach dem Erkalten der löslichen Salze durch Wasser aus, so bleibt das Oxydul als braunes Pulver zurück.

Anwendung.

Das Zinnoxydul wird als Reductionsmittel des Indigos, namentlich um ächtes Chromgrün darzustellen, benutzt. —

Zinnoxydul-Kali gebraucht man zu Schilder- oder Kastenblau. Man mengt für diesen Zweck Indigo, Zinnchlorür und eine gehörige Menge Kali, verdickt das Gemisch und drückt mit einem Drahtnetze. — Zinnoxydul liefert mit dem Farbestoffe des Blauholzes und der Cochenille mehr oder minder violett gefärbte Verbindungen.

Zinnsesquioxydul (Sn_2O_3; in 100 Th. 82,86 Zinn und 17,14 Sauerstoff) stellt in frischgefälltem Zustande eine schleimige, grauweiße Masse dar, die beim Trocknen aber in schwarzbraunes, wasserfreies Sesquioxydul umgewandelt wird. Man erhält die Verbindung, wenn man in eine Zinnchlorürlösung feuchtes Eisenoxydhydrat einträgt und bis zum Sieden erhitzt. Es bildet sich hierbei Eisenchlorür, welches in der Flüssigkeit bleibt und sich ausscheidendes Zinnsesquioxydul.

Zinnoxyd. (Zinnsäure) SnO_2 — in 100 Th. 78,38 Zinn und 21,62 Sauerstoff findet sich in der Natur ein Zinnstein. Es kömmt in zwei verschiedenen Abänderungen vor.

Als gewöhnliche Zinnsäure oder a Zinnoxyd stellt es in frisch gefälltem Zustande einen gallertartigen Niederschlag dar, der Lackmus röthet, beim Trocknen seidenglänzend grünlich wird, sich in verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure, auch in kalter Salpetersäure löst; aus dieser Lösung aber beim Kochen sich wieder gallertartig ausscheidet. Dieses Zinnoxyd wird erhalten, wenn man eine Zinnchloridlösung mittelst Ammoniak oder kohlensaurem Kali niederschlägt. So dargestellt enthält es aber viel Wasser, welches jedoch beim Trocknen vermindert wird, wobei aber auch die Verbindung in die andere Abänderung b Zinnoxyd übergeht. Die Zinnsäure oder das a Zinnoxyd bildet mit Säuren, Kali und Natron, Salze. Diese letzteren (zinnsaure Salze) erhält man, wenn man Zinnsäure in Kali oder Natron löst und die Lösung unter der Luftpumpe verdampfen läßt. Sie sind leicht krystallisirbar.

Das b Zinnoxyd (Metazinnsäure) erscheint als ein weißes gepulvertes Hydrat, welches aus $Sn_5O_{10} + 10HO$ zusammengesetzt ist; beim Trocknen verliert es einen Theil seines Wassers und wird vorübergehend gelb. Es unterscheidet sich von der ersten Abänderung dadurch, daß es in Salpetersäure unlöslich ist, und daß seine Verbindungen mit Basen nicht krystallisir-

bar sind. Durch Glühen mit Alkalien wird es in gewöhnliche Zinnsäure verwandelt.

Das b Zinnoxyd (oder die Metazinnsäure) stellt man gewöhnlich durch Oxydation des Zinns mittelst Salpetersäure dar. Man giebt zu dem Ende 12 Th. reine Salpetersäure von 1,200 spec. Gew. und 12 Th. Wasser in einen gläsernen Kolben und setzt nach und nach in kleinen Portionen 5 Theile geraspeltes Zinn hinzu, erwärmt, wenn alles Zinn eingetragen und die heftigste Wirkung vorüber ist, das Ganze im Sandbade unter fleißigem Umschütteln so lange, bis sich keine gelbbraunen Dämpfe mehr im Kolben zeigen, die weiße breiige Masse gießt man hierauf in ein Gefäß, in welchem sich gegen 100 Theile Wasser (am besten lauwarmes) befinden, rührt anhaltend um, läßt absetzen, gießt wiederum frisches Wasser auf, und wiederholt das Auswaschen auf diese Weise so oft, als das Wasser ein hineingetauchtes Lackmuspapier noch röthet. Der von aller Säure befreite Niederschlag wird auf einem leinenen Seihetuche und in gelinder Wärme getrocknet. Er wird 7 Theile betragen. Arbeitet man im Großen, so nimmt man, um die ihres Sauerstoffs zum Theil beraubte Salpetersäure nicht zu verlieren, die Operation in einer tubulirten Retorte vor, an welche eine etwas Wasser enthaltende Vorlage gefügt ist.

Das Zinn verhält sich gegen Salpetersäure, je nach der Stärke der letzteren und der Temperatur, wesentlich verschieden. Wird in sehr verdünnte Salpetersäure (z. B. 1 Theil Säure von 1,2 und 5 Theile Wasser) nach und nach und unter Verminderung jeder Erhitzung Zinn eingetragen, so löst sich dasselbe vollständig und ohne Gasentwicklung auf. Die Auflösung enthält salpetersaures Zinnoxydul, daneben aber noch salpetersaures Ammoniak. Ammoniak und Zinnoxydul sind hier durch Wasserzerlegung und zwar auf die Weise entstanden, daß der Stickstoff eines Theils Salpetersäure sich mit dem Wasserstoff zu Ammoniak, und das Zinn sich mit dem Sauerstoff der Salpetersäure sowohl, wie mit dem des Wassers zu Oxydul verbunden hat. Kommt jedoch das Zinn mit stärkeren Säuren zusammen, so wird in Folge der heftigen Einwirkung Wärme frei; salpetersaures Ammoniak kann nicht entstehen oder würde doch augenblicklich wieder zerlegt werden; es wird dann in diesem Falle nur das Zinn oxydirt, welches sogleich als Oxydhydrat niederfällt, während Stickoxydgas entweicht.

In neuerer Zeit hat man auch krystallisirtes Zinnoxyd, (in glänzenden, sehr harten und spröden Nadeln) in einem Geschützmetall-Gießofen wahrgenommen.

Prüfung des Zinnoxyds.

Um das geglühte Oxyd, sowie das mit Salpetersäure bereitete Hydrat in Säuren vollständig löslich zu machen, muß es zuvor mit einem Alkali

geglüht werden. Spielt die Farbe des Zinnoxyds ins Graue, so ist auf das Vorhandensein von metallischem Zinn zu schließen und es wird in diesem Falle beim Behandeln mit Salzsäure Gasentwicklung erfolgen. Entwickelt sich aber kein Gas und wird in der abfiltrirten Säure durch Goldchlorid eine purpurrothe Färbung hervorgerufen, so ist Zinnoxydul vorhanden. Verdünnte Salpetersäure darf dem Zinnoxyde nichts Lösliches entziehen, muß sich daher ohne Rückstand verflüchtigen. Bleibt ein Rückstand, so ist dieser auf Eisen, Kupfer, Blei zu untersuchen. Antimonoxyd gibt sich auf der Kohle vor dem Löthrohre durch das Auftreten weißer Dämpfe und das Beschlagen der Kohle mit einem weißen Pulver zu erkennen, während das reine Zinnoxyd entweder unverändert bleibt, oder zu einem Metallkorn reducirt wird.

Anwendung.

Das Zinnoxyd wird als Zinnasche zum Theil mit Bleioxyd verbunden, zum Poliren harter Gegenstände, von Glas, Krystall, harten Steinen gebraucht, zu welchem Ende das durch Glühen bereitete Zinnoxyd fein gerieben und geschlämmt wird; ebenso zur Darstellung von weißem Email, zur Glasmalerei, Glasur, zur Fayence. — Ferner ist es in der Färberei und Kattundruckerei fast unentbehrlich, um Farbstoffe den Zeugen haltbar anhaftend zu machen.

Zinnoxyd-Kali und Zinnoxyd-Natron.

Es ist erwähnt worden, daß das a Zinnoxyd mit dem Kali und Natron sich zu zinnsauren Salzen verbinde, sich also gegen die Basen auch einer Säure gleich verhalte. Von diesen Salzen sind hier die beiden Obengenannten zu erwähnen.

Das Zinnoxyd-Kali oder zinnsaure Kali wird durch Auflösen von Zinnoxydhydrat in überschüssiger Kalilauge oder durch Schmelzen von geglühtem Zinnoxyd mit Kalihydrat in einem Silbertiegel erhalten. Nach der letzteren Methode ist die Verbindung gut, wenn eine herausgenommene Probe sich in Wasser löst und auf Zusatz von Salpetersäure ein Niederschlag erzeugt wird. Die auf eine oder andere Weise erhaltene Lösung liefert über Schwefelsäure verdampft, durchscheinende Krystalle, welche der Zersetzung: $KO, a Sn O_2 + 4 HO$ entsprechen. Nach Anderen enthält die Verbindung nur 3 M. G. Wasser. Sie ist in Wasser sehr löslich, in Alkohol unlöslich. Sie kann zum Verzinnen benutzt werden. Wichtiger ist indessen das Zinnoxyd-Natron (zinnsaures Natron; Präparirsalz), welches sich auf dieselbe Weise wie die Kali-Verbindungen erhalten läßt. Indessen

sind zur Darstellung dieser für die Färberei und Zeugdruckerei so wichtigen Verbindung verschiedene Vorschriften gegeben worden, von denen hier einige mitgetheilt werden sollen.

In einem kleinen eisernen Kessel werden über directem Feuer 2$^1/_2$ Pfd. Kochsalz und 8 Pfd. Chilisalpeter mit 20 Pfd. Natronlauge von 80° Baumé unter Umrühren gekocht, bis die Masse beginnt dickflüssig zu werden und ein Stückchen hineingeworfenes granulirtes Zink schmilzt. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so giebt man 7 Pfd. granulirtes Zinn zu der Mischung und erhitzt stark, unter Umrühren, bis sich aus der immer dicker werdenden weißlichen Masse, welche nach und nach schmutziggrau wird, weiße Dämpfe entwickeln und ein lebhaftes Glühen der Masse erfolgt. Alsdann nimmt man den Kessel vom Feuer und schüttet die erhaltene weißliche Masse zur Erkaltung in einen eisernen Kasten. Das so gewonnene Salz ist sofort zur Auflösung und zum Gebrauch fertig; sollte jedoch dasselbe nicht weiß genug sein, so löst man es auf, klärt und dampft es zur Trockne ein.

Nach einer andern Methode erhitzt man ein Gemenge von 20 Th. Zinn, 16 Th. festem Natronhydrat und 3 Th. Braunstein in einem offenen Topfe zur Rothglühhitze unter stetem Umrühren. Die Masse wird schließlich in Wasser aufgelöst und die klare Flüssigkeit eingedampft. — Aus dieser Lösung kann man auch Zinnoxyd erhalten, wenn man dieselbe mit doppelt-kohlensaurem Natron versetzt. — Wird das so erhaltene Zinnoxyd in Salzsäure gelöst, so kann man Zinnchlorid daraus gewinnen.

Nach einem dritten Verfahren bereitet man das Präparirsalz, indem man in eine metallene Pfanne Bleiglätte oder Mennige mit Natronlauge (von 22% Natrongehalt) einer mäßigen Wärme aussetzt und verdünnt, im Fall man das zu erzeugende zinnsaure Natron in Lösung aufbewahren will, die Lösung mit Wasser. In die so erhaltene Lösung von Bleioxyd-Natron, welche zur Beschleunigung der Operation erhitzt werden muß, bringt man granulirtes Zinn, worauf Blei in Gestalt von Bleischlamm abgeschieden wird und sich zinnsaures Natron bildet. Die anzuwendenden Gewichtsverhältnisse sind: 16 Pfd. Zinn, 45 Pfd. Aetznatronlauge (v. 39° Baumé) 70 bis 80 Pfd. Bleiglätte (oder 45 Pfd. Mennige). Sobald das Zinn, welches man auch in einem Beutel in die siedende Lösung hängen kann, gelöst ist, läßt man das Blei sich absetzen, und gießt die klare Lösung ab. Der Niederschlag wird ein oder zwei Mal mit Wasser abgewaschen und die ablaufende Flüssigkeit zum nächsten Auflösen des Alkalis benutzt.

Das ausgeschiedene Blei wird ebenfalls für eine nächste Operation wieder zu Gute gemacht, indem man es auf einer heißen Eisenplatte bis fast zum Rothglühen erhitzt, wobei es sich zu Oxyd oder Mennige oxydirt.

Eben so gut soll aber das Präparirsalz erzielt werden, wenn man gleich

von vorn herein die Ingredienzien in folgendem Verhältniß zusammenkocht; $^3/_4$ Liter Aetznatronlauge (von 18° B.) 430 Grm. Bleiglätte und 145 Grm. granulirtes Zinn. — Das Kochen soll etwa eine Stunde lang fortgesetzt und dann die Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser auf 15° B. gebracht werden.

Auch Zinnabfälle können zur Darstellung benutzt werden; 45 Th. Natronlauge (von 22% Natron) werden mit 70 Th. Bleiglätte gekocht und so lange Zinnabfälle eingetragen, als diese noch schwarz werden.

In Betreff der Prüfung des Präparirsalzes mag bemerkt werden, daß es in Wasser vollständig löslich sein muß, und nach einem Zusatz von Salpetersäure ohne Aufbrausen ein Niederschlag erfolgen muß. Durch Uebersättigen mit Salpetersäure, Kochen und Sammeln des Niederschlags, Auswaschen und Wägen desselben wird die Zinnsäure bestimmt. Im Filtrat können etwaige metallische Beimengungen auf ähnliche Weise wie im Zinnchlorür und Zinnchlorid aufgefunden werden (Siehe weiter unten). — Da in England das Präparirsalz aus dem gerösteten Bergzinn (Schwarzzinn) dargestellt wird, so kommt es vor, weil das Zinnerz, dort mit Wolfram bricht, daß wolframsaures Natron in dem Salze enthalten ist, welches man dadurch nachweiset, daß man die Lösung mit Salzsäure sättigt und einen Zinkstab hineinstellt. Durch einen Wolfram-Gehalt wird dann die Lösung blau werden.

Die Anwendung des Salzes zum Grundiren in der Färberei und Zeugdruckerei ist bereits erwähnt worden. In den englischen Färbereien und Druckereien pflegt man auch wohl, statt des hier besprochenen Präparirsalzes, ein Doppelsalz von Natron mit Arsensäure und Zinnsäure (Zinnoxyd) anzuwenden. Dasselbe soll, abgesehen von seiner Giftigkeit aber nicht so schöne Färbenüancen liefern, als das reine Zinnoxyd-Natron, nur ist jene Verbindung billiger herzustellen. —

Wird ein Ueberschuß von Salpetersäure in eine Auflösung von zinnsaurem und arsensaurem Natron gegossen, in welcher das arsensaure Alkali vorwaltet, und diese Lösung zum Sieden gebracht, so entsteht ein weißer gallertartiger Niederschlag, welcher aus einer constanten Verbindung von Arsensäure, Zinnoxyd und Wasser besteht. Wird dieses wasserhaltige arsensaure Zinnoxyd mit überschüssigem Natron zersetzt, so bilden sich seidenglänzende Krystallnadeln, welche der Formel: $6\,SnO_2\,NaO,\ 2\,AsO_5 + 5\,HO$ entsprechen, während in der Mutterlauge gewöhnliches zinnsaures Natron enthalten ist.

Erkennung des Zinns und dessen Oxyde.

Zinnoxydul- und Zinnoxydverbindungen vor dem Löthrohre auf der Kohle mit Soda und etwas Borax, oder besser mit einem Gemenge von gleichen Theilen Soda und Cyankalium gemengt und der inneren Flamme aus-

gesetzt, liefern dehnbare Körnchen von metallischem Zinn. Man erkennt dieselben am besten, wenn man die Probe nebst den umgebenden Kohletheilchen in einem kleinen Mörser mit Wasser heftig drückend reibt und die Kohle alsdann abschlämmt. Bei starkem Erhitzen beschlägt sich die Kohle mit weißem Oxyd.

Aus den Lösungen des Zinnoxyduls oder vielmehr dessen Salze fällen Kali, Ammoniak, kohlensaures Kali und kohlensaures Ammoniak weißes Zinnoxydulhydrat, welches von überschüssigem Kali leicht aufgenommen wird.

Goldchlorid bewirkt in Zinnoxydul- und Zinnchlorürlösungen, wenn denselben, ohne sie zu erwärmen, etwas Salpetersäure zugesetzt wird, einen Niederschlag oder eine Färbung von Goldpurpur.

Werden die Lösungen des Zinnoxyduls und Zinnchlorürs zu überschüssiger Silberlösung gesetzt, so entsteht, indem das Zinnsalz dem Sublimat die Hälfte seines Chlors entzieht, ein weißer Niederschlag von Halb-Chlorquecksilber (Quecksilberchlorür).

Schwefelwasserstoff fällt aus neutralen und sauren, nicht aber, wenigstens nicht vollständig, aus alkalischen Lösungen dunkelbraunes Schwefelzinn; ebenso fällt Schwefelammonium. Der Niederschlag ist in diesem Erkennungsmittel, wenn dasselbe im Ueberschuß zugesetzt ist, löslich. In den sauren und neutralen Lösungen der Zinnoxydsalze bringt Schwefelwasserstoff einen weißen flockigen, bei überschüssigem Schwefelwasserstoff etwas mattgelben Niederschlag, (Zweifach-Schwefelzinn $Sn\,S_2$) hervor. Schwefelammonium fällt ebenso.

Kali, Ammoniak, kohlensaures Natron und kohlensaures Ammoniak bewirken weiße Niederschläge (entweder von Zinnoxydhydrat oder Metazinnsäurehydrat).

Metallisches Zink fällt aus den Lösungen des Zinnoxyds und Zinnchlorids bei Abwesenheit von freier Säure, weißes gallerartiges Oxydhydrat.

Zur Bestimmung des Zinngehalts in Erzen, Kunstproducten ꝛc. kann man sich verschiedener Methoden bedienen. Reiner Zinnstein, mit einer Beimengung von nur wenigen Erden, wird, zur Probe auf trocknem Wege, im Kohlentiegel mit 5—10% Potasche oder schwarzem Fluß und 5—25% Borax, bei einer $^3/_4$—$1^1/_4$stündigen Weißglühhitze im Windofen reducirt, wobei das Zinn zu einem Korn zusammenfließen muß. Zinnstein mit erdigen Beimengungen muß vor der Reduction fein gerieben und in einem Glascylinder geschlämmt werden. Ist der Zinnstein mit vielem Schwefelantimon oder Arsenmetallen verunreinigt, so wird er geröstet, und das Röstgut wird zur Entfernung der fremden Oxyde $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde lang mit Salzsäure

digerirt, wobei der Zinnstein nicht angegriffen wird. Der Rückstand wird abfiltrirt, mit heißem Wasser ausgewaschen, getrocknet mit Potasche und Kohlenstaub, oder statt des letzteren, mit Mehl und 25—40% Borax beschickt, in einem Thontiegel mit Kochsalz bedeckt verschmolzen.

Nach Levol erhitzt man (10—20 Grm.) Erz, nach vorheriger Behandlung mit Königswasser und Holzkohle, fügt nach einer $^1/_4$ Stunde $1^1/_2$ Th. Cyankalium hinzu, wodurch nach 5 Minuten, bei Kirschrothglühhitze, das Zinn zu einem Korn zusammenschmilzt.

Das Verfahren, welches zur Bestimmung des Zinns auf nassem Wege gewöhnlich befolgt wird, beruht auf der Unlöslichkeit seines Oxyds in überschüssiger Salpetersäure. Das bei Lösung einer Zinnlegirung ungelöst bleibende weiße Pulver des Zinnoxyds (oder der Zinnsäure) kann durch Filtriren, Auswaschen und Trocknen abgeschieden und abgewogen werden. Das Gewicht desselben steht zu der entsprechenden Menge metallischen Zinns im Verhältniß von 74 : 58.

Das Zinn läßt sich auf diese Weise von Kupfer, Blei, Wismuth, Silber, Cadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan trennen. Jedoch hat man zur genaueren Ausführung des Verfahrens am besten reine Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. und nicht etwa eine schwache Säure zu wählen. Je feiner zertheilt das Metall ist, desto heftiger ist die Entwickelung. Man bewirkt die Oxydation in einem etwas geräumigen Kolben, nachdem man die Säure nach und nach hinzugefügt, und die heftige Entwicklung aufgehört hat, das Ganze so lange erhitzen zu können, bis keine Zersetzung der Säure mehr stattfindet, und sich keine salpetrige Säure mehr entwickelt. Wird diese Vorsicht versäumt, so hat sich etwas vom Zinn, gar nicht, oder nicht vollkommen oxydirt und kann dann als Oxydul aufgelöst werden. Die Auflösung und das Ungelöste haben in diesem Falle oft eine gelbliche Farbe.

Nach dem Auswaschen wird das Oxyd getrocknet, in einem Platintiegel, besser in einem Porzellantiegel geglüht und gewogen.

Für technische Zwecke sind indessen die maßanalytischen Methoden mehr entsprechend, wozu man verschiedene Wege wählen kann, Einer derselben ist folgender. Man stellt sich eine salzsaure Zinnoxydullösung (Zinnchlorür) aus einer abgewogenen Menge der zu prüfenden Substanz dar, welche frei von Zinnoxyd (Zinnchlorid) sein muß. Hat man eine Zinnlegirung, die sich in Salzsäure löst, so setzt man der bereiteten Lösung einige Stückchen blanken Eisendraht zu. Es löst sich Eisen, auf Kosten des Chlors im Zinnchlorid, und gleichzeitig bildet sich Zinnchlorür, so daß man eine Lösung von diesem mit Eisenchlorür hat, welches letztere der Bestimmung nicht nachtheilig ist.

Hat man ein Erz oder eine in Salzsäure unlösliche Zinnlegirung zu

prüfen, so wählt man als Lösungsmittel Königswasser, mit starker Salzsäure im Ueberschuß und kocht die Lösung mit metallischem Eisen.

Auf der andern Seite bereitet man sich eine Probeflüssigkeit aus Jod und Weingeist: 1,27 Gr. Jod in 100 Cubikcentimeter Weingeist von 95%, gelöst, welche einer Zinnmenge von 0,58 Gramm entspricht. Ein K.-C. Jodlösung entspricht demnach dem hundertsten Theil dieses Zinngewichts, und wenn man zur Prüfung 0,58 Gramm Zinn oder Zinnlegirung verwendet, so entsprechen die verbrauchten Cubikcentimeter Jodlösung den Prozenten an metallischem Zinn. Die Zinnlösung muß stark mit Salzsäure übersättigt sein. Man tröpfelt dann aus einer Tropfröhre die 100 K.-C. faßt, von der Jodlösung zu, bis das Blauwerden von etwas zugesetztem Stärkekleister die erste Spur des Ueberschusses von Jod anzeigt. Die Probe läßt sich leicht und scharf ausführen, nur verändert sich die Jodlösung in Alkohol sehr rasch.

Ein anderes Verfahren besteht darin, daß man eine zinnhaltige Substanz (0,590 Gramm) mit Königswasser behandelt, das gebildete Zinnchlorid durch Kochen mit Zink zu Chlorür reducirt und eine titrirte Eisenchloridlösung, welche in 100 K. C. 0,56 Gramm Eisen enthält, bis zum Verschwinden der gelben Färbung hinzufügt. Die verbrauchten K. C. Eisenlösung geben direct die Prozente an. — Arsengehalt ist jedoch der Probe hinderlich.

Nach einer andern Methode benutzt man endlich zweifach-chromsaures Kali als oxydirendes Mittel, wozu das im Handel käufliche jedoch nur dann benutzt werden kann, wenn es zuvor durch Umkrystallisiren gereinigt worden ist:

$$3\,Sn\,Cl + KO, 2\,Cr\,O_3 + 7\,Cl\,H =$$
$$3\,Sn\,Cl_2 + KCl + Cr_2\,Cl_3 + 7\,HO$$

Man stellt sich die Normalflüssigkeit dar, indem man 1 Gramm reines Zinn in Salzsäure löst, mit Zinn kocht und von der Lösung des zweifachchromsauren Kalis aus der Tropfröhre allmälig zusetzt. Annähernd wird man auf 1 Gramm Zinn, das sich in der Lösung befindet, 0,843 zweifachchromsaures Kali, das man in sovielem Wasser lösen kann, bis das Ganze 100 K. C. mißt, nöthig haben.

Man erkennt die Vollendung der Einwirkung, wenn man einige Tropfen einer Bleizuckerlösung auf einem Porzellanteller, neben der Flüssigkeit stehend, ausgesprengt hat und mitunter einige Tropfen der Zinnlösung auf dieselbe fallen läßt. Sowie ein Ueberschuß von chromsaurem Kali vorhanden ist, wird sich dann chromsaures Bleioxyd (Chromgelb) auf dem Teller bilden.

Statt des chromsauren Kalis ist auch, so wie zur Erkennung der vollendeten Reaction Jodkalium und Stärkekleister empfohlen worden.

Verbindungen des Zinns mit Chlor und Schwefel.

Zinnchlorür (Chlorzinn, Zinnsalz $Sn\,Cl$; in 100 Th. 62,1 Zinn und 37,9 Chlor.) In krystallisirtem Zustande als Hydrat stellt es durchsichtige, farblose Krystalle, welche sich sehr leicht in Wasser lösen, aber sehr bald ein basisches Salz abscheiden lassen, dessen Abscheidung jedoch durch Zusatz von Weinsäure verhindert wird. In wasserfreiem Zustande erscheint es als eine weiße, glänzende, durchscheinende Masse von glasigem Bruche. Das Hydrat ($Sn\,Cl + HO$) wird erhalten, wenn 1 Th. möglichst reines geraspeltes Zinn in einem gläsernen Kolben mit 4 Th. Salzsäure von 1,30 spec. Gew. bei gelinder Wärme auflöst und die Lösung abdampft.

Im Großen wird die Auflösung meistens in blanken, kupfernen Kesseln vorgenommen, welche von der Säure nicht angegriffen werden, so lange metallisches ungelöst vorhanden ist. Oder man läßt den Säuredampf, sowie er sich aus den Retorten entwickelt, sogleich auf granulirtes Zinn, welches in Vorlagen von Steingut eingefüllt ist, einwirken, und die aus den Vorlagen abfiltrirte concentrirte Zinnsalzlösung in zinnernen Pfannen unter Zusatz von granulirtem Zinn eindampfen.

Das wasserfreie Zinnchlorür erhält man durch Erhitzen von Zinn in Salzsäuregas, sowie auch durch Erhitzen eines Gemenges aus gleichen Theilen Zinnfeilspänen und Quecksilberchlorid (Sublimat) in einer Retorte bis zum Rothglühen, wobei es in eine angelegte Vorlage destillirt.

Prüfung der Reinheit.

Das im Großen dargestellte für technische Zwecke wichtige Zinnchlorürhydrat (Zinnsalz) muß in Wasser, dem etwas Weinsäure, Salzsäure oder Salmiak zugesetzt worden ist, vollkommen löslich sein; die Verunreinigungen desselben rühren theilweise von metallischem Zinn oder von angewandter unreiner Salzsäure her. — Unter den ersteren ist das am wenigsten wichtige das Arsen, da es größten Theils bei der Lösung des Zinns sich ausscheidet, und zwar zum Theil als Gas, zum Theil am Boden des Gefäßes. Wichtiger sind Eisen, Kupfer, Blei, Zink. Die Körper werden durch Lösen des Zinnsalzes, Zusatz von Schwefelammonium und freien Schwefelwasserstoff abgeschieden, in welcher Flüssigkeit das Anfangs gefällte Schwefelzinn durch längeres Stehen und öfteres Schütteln sich löst, während die übrigen Schwefelmetalle ungelöst bleiben. Der auf diese Weise etwa erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt und in Salpetersäure gelöst, zunächst mit Aetzammoniak behandelt, wodurch Kupfer entdeckt wird. Blei wird durch

Schwefelsäure, Eisen durch Blutlaugensalz nachgewiesen, oder auch, indem nach dem Verdampfen der Lösung und Kochen mit Salpetersäure dieselbe mit Natron-Lösung versetzt. Werden dadurch braune Flocken erzeugt, so zeigen diese Eisen an. Wird nach dem Abfiltriren der klaren Flüssigkeit in dieser durch Schwefelwasserstoff ein weißer Niederschlag erzeugt, so war Zink vorhanden.

Beimengungen, welche nicht den schweren Metallen angehören, sind meistens absichtlich zugesetzt worden, und kommen daher selten vor. Sie werden durch Lösen des Salzes, Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, Filtriren ꝛc. aufgefunden. Wird eine kleine Probe mit Schwefelammonium versetzt und es zeigt sich ein Niederschlag, so muß man die ganze Flüssigkeit damit behandeln, filtriren, das Filtrat abdampfen, in welchem nichts als verdampfende freie Säure, und, im Fall man zum Zusatz von Schwefelammonium genöthigt war, Ammoniaksalz sich befinden darf. Auf dem Wasserbade verdampft, bleibt daher in einem Falle nichts, im andern Salmiak zurück, der durch Erhitzen über der Weingeistflamme leicht verjagt wird. Geben derartige Proben Veranlassung zur Vermuthung solcher Beimischungen, so bestimmt man gerade zu dem Zinngehalte, indem man einige Gramm Salz in einer Porzellanschale mit etwas Salpetersäure erhitzt, kohlensaures Ammoniak hinzusetzt. Man gießt dann den größten Theil der klaren über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit ab, fügt etwas Salpetersäure hinzu, dampft zur Trockne ab, erhitzt, wäscht aus und wägt. 74 Gewichtstheile des Niederschlags entsprechen 93,5 Gewichtstheilen wasserfreien Zinnchlorürs.

Anwendung des Zinnsalzes.

Das Zinnchlorür besitzt vermöge seiner Verwandtschaft zum Sauerstoff, die Eigenschaft, vielen Körpern denselben zu entziehen oder desoxydirend auf dieselben zu wirken. Es wird daher zur Darstellung des Cassius'schen Goldpurpurs in der Färberei als Beizmittel, zur Bereitung des Oxyduls, in der Seidenfärberei zur Herstellung des feinen Ponçeau aus Cochenille, in der Kattundruckerei zum Ausschärfen der Farben ꝛc., sowie auch zur Analyse von Quecksilberverbindungen benutzt.

Zinnchlorid ($Sn\ Cl$; in 100 Th. 4,5 Zinn und 55 Chlor.) In wasserfreiem Zustande stellt das Zinnchlorid eine flüssige, an der Luft stark rauchende, farblose, sehr dünnflüssige, ätzende Flüssigkeit dar, welche bei 0° einem spec. Gew. von 2,267 entspricht, bei — 20° noch flüssig bleibt, bei + 115° kocht und mit der Feuchtigkeit der Luft eine weniger flüchtige Verbindung eingeht, und zum Hydrat in farblosen Krystallen wird. Setzt man der Flüs-

sigkeit etwa $1/_3$ ihres Gewichts Wasser hinzu, so wird sie dick, erstarrt zu einem weißen Hydrate der sogenanten Zinnbutter; bei stärkerer Verdünnung aber wird diese gelöst und diese Lösung liefert nach dem Verdampfen zerfließliche Krystalle.

Das wasserfreie Zinnchlorid (schon den älteren Chemikern unter dem Namen Libav's rauchender Liquor bekannt) wird erhalten, wenn man über erhitztes Zinnchlorür, zertheiltes oder schmelzendes Zinn, welche sich in einer Retorte befinden, Chlorgas leitet. Einfacher aber gewinnt man die Verbindung durch Destillation eines innigen Gemenges von 1 Th. Zinnfeilspänen und 4—5 Th. Quecksilberchlorid (Quecksilbersublimat). Ferner läßt es sich aber auch durch Destillation des wasserhaltigen Zinnchlorids mit starker Schwefelsäure, so wie endlich, durch Destillation eines Gemenges von schwefelsaurem Zinnoxyd und Kochsalz gewinnen. Um es von dem Eisenchlorid, welches bei der letzteren Bereitungsmethode hineinkommt, zu befreien, destillirt man es nochmals mit Schwefelsäure.

Zinnchlorid-Hydrat ($Sn\,Cl_2 + 2\,HO$) wird sowohl durch Auflösen von Zinn in Königswasser, als auch durch Behandlung einer Auflösung des Zinnchlorürs mit Chlorgas im Ueberschuß, bis es sehr stark nach Chlor riecht, erhalten. Die Auflösung der farblosen leicht zerfließlichen Krystalle in vielem Wasser wird ebenso wie das Zinnchlorür zerlegt.

In der Färberei benutzt man eine Lösung von Zinn in Königswasser (2 Th. Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure, welche unter dem Namen Zinnsolution oder Zinncomposition bekannt ist und zur Anstellung der sogenannten Physikbäder dient. Die Vorschriften für diese Auflösung sind sehr mannichfach. Entweder trägt man z. B. in das obige Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure so lange gekörntes Zinn, als davon aufgelöst wird, oder nimmt auf 12 Pfd. Salzsäure und 6 Pfd. Salpetersäure 36 Loth Zinn. Besonders wird folgende Vorschrift empfohlen, da sie ein stets gleichmäßiges, für Wollen-, Seiden- und Baumwollen-Färberei und Druckerei ganz vorzügliches Product liefert, so wie sich sehr schnell herstellen läßt.

Man bereitet sich nämlich eine Zinnsalz-Lösung, indem man Salzsäure von 21 oder 22° B. in einem verzinnten Kessel über freiem Feuer mit Zinn sättigt, bis die dadurch entstandene Lösung 58° B. zeigt. 16 Quart dieser Lösung werden dann mit 10 Quart Salzsäure und 12 Pfd. Schwefelsäure von 66° B. vermischt, bis zum Kochen erhitzt und nach und nach 8 Pfd. Kali oder $8^1/_2$ Pfd. Natronsalpeter dazugegeben. Auf diese Weise erhält man eine Lösung von 65° B., welche nach dem Erkalten sogleich verbraucht werden kann, und beim Eindampfen Krystalle liefert. Will man daher festes Chlorzinn erzielen, so dampft man die Lösung so lange ein, bis ein Tropfen derselben auf Glas gebracht, krystallisirt. Ein so bereitetes Zinnchlorid hat

den Vortheil, daß man mit demselben wenig Weinstein anzuwenden braucht, da das in demselben gebildete schwefelsaure Kali oder Natron dessen Stelle vertritt.

Prüfung der Reinheit.

Das Zinnchlorid kommt meistens in flüssiger Form in den Handel und eine Prüfung mit der Senkwage entscheidet über die Stärke der Flüssigkeit. Auf begleitende Metalle untersucht man nach der beim Zinnchlorür angegebenen Weise, jedoch thut man wohl, vor der Anwendung vom Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium die gewöhnlich vorhandene, freie Säure durch Ammoniak abzustumpfen. Die übrigen etwaigen Beimengungen können ebenfalls, wie beim Zinnchlorür angegeben wurde, nachgewiesen werden. Das Zinn bestimmt man entweder durch Fällen mit kohlensaurem Ammoniak 2c., oder auch auf maßanalytischem Wege nach den unter „Zinn," angegebenen Prüfungsmethoden, am einfachsten wohl mit Hülfe von chromsaurem Kali.

Anwendung.

Die Verwendung des Zinnchlorids geht schon aus dem Gesagten hervor. Es dient in den verschiedenen Lösungen zum Schellackfärben mit Cochenille auf Wolle und zu andern Zwecken in der Färberei.

Zinnchlorid-Chlorammonium, (Pinksalz; $Zn\ Cl_2\ NH_4\ Cl$; in 100 Th. 29,18 Salmiak und 70,82 Zinnchlorid) erscheint in farblosen Oktaëdern, löst sich in 3 Th. Wasser von 15°, welche Lösung ohne Veränderung gekocht werden kann. Man stellt diese Verbindung dar, indem man 1 Pfd. Salmiak in 2 Pfd. einer Lösung von, mittelst Chlor aus Zinnchlorür dargestelltem, Zinnchlorid von 50° B. auflöst.

Die Prüfung dieser Verbindung geschieht in derselben Weise, wie die aufgeführten Verbindungen des Zinns mit dem Chlor. Die Anwendung bezieht sich auf die Erzeugung von Roth in der Zeugdruckerei.

Das auf gewöhnliche Weise durch Oxydation des Zinnchlorürs, mittelst Salpetersäure, erzielte Zinnchlorid, (welches Salzsäure enthält) ist meistens nicht rein, sondern mit Chlorammonium gemengt, welches mit dem Zinnchlorid als Doppelsalz sich ausscheidet. Oxydirt man Zinnchlorid ohne Zusatz von Salzsäure, durch Salpetersäure, so sind die Producte je nach der Concentration der Flüssigkeit verschieden. Mit concentrirten Flüssigkeiten findet eine einfache Oxydation Statt; mit verdünnten Flüssigkeiten werden hingegen ein oder mehrere M. G. Salpetersäure gebunden; die mit concentrirten Lösungen erhaltenen Flüssigkeiten setzen Krystalle von Zinnchlorid mit 3 M. G. Wasser ab.

Das Zinnoxydul löst sich in Zinnchlorid mit großer Leichtigkeit; nimmt man gleich viel M. G. von jedem, so entsteht Zinnchlorür und Zinnsäure, welche in dem Ueberschuß des Zinnchlorids gelöst bleiben.

Das Zinnchlorür krystallisirt unter diesen Umständen mit 4 M. G. Wasser und bildet ein sehr zerfließliches Salz, welches schon bei 50° schmilzt.

Schwefelzinn. Das einfache Schwefelzinn (Sn S; in 100 Th. 78,4 Zinn und 21,6 Schwefel) ist blätterig-krystallinisch, blaugrau und wird erhalten, indem man Zinn und Schwefel zusammenschmelzt. Auf nassem Wege aus reinem Zinnoxydulsalze durch Schwefelwasserstoff erhalten, stellt es eine braune Masse dar. — Anderhalb-Schwefelzinn, ($Sn_2\ S_3$; in 100 Th. 71,35 Zinn und 28,65 Schwefel) bildet eine graugelbe metallisch-glänzende Masse, welche gewonnen wird, wenn man Einfach-Schwefelzinn mit $^1/_3$ seines Gewichts Schwefel vermischt und das Gemisch in einer Retorte bei dunkler Rothglühhitze so lange erhitzt, bis nicht mehr Schwefel überdestillirt.

Zweifach-Schwefelzinn, ($Sn\ S_2$; in 100 Th. 64,45 Zinn und 55,55 Schwefel) oder das sogenannte Musivgold findet sich im Zinnkiese, erscheint in zarten goldgelben oder bräunlichgelben metallglänzenden Schuppen, die sich wie Talk anfühlen. Im Großen stellt man es dar, indem man 2 Th. Zinn mit 1 Th. Quecksilber amalgamirt, darauf 1,25 Th. Schwefel und 1 Th. Salmiak zusetzt, das Ganze in einen Mörser mit Wasser auf das Innigste mengt und das Gemenge in bedeckten Tiegeln oder in einer Retorte mehrere Stunden lang erhitzt, wobei die Temperatur der angehenden Rothglühhitze nicht überschritten werden darf. Während der Oxydation entweichen Salmiak, Zinnchlorid und Zinnober, mit einem Theile des Musivgoldes, während der größte Theil des letzteren auf dem Boden des Gefäßes zurückbleibt.

Auf nassem Wege wird das Zweifach-Schwefelzinn durch Fällung einer Zinnoxydsalzlösung mittelst Schwefelwasserstoff erhalten. Er erscheint dann als eine schmutziggelbe voluminöse Masse.

Anwendung.

Das Musivgold dient zum Bronziren von Gypsfiguren, Holz, Papier ꝛc. indem man es mittelst Einweiß oder Lack aufträgt; zur falschen Vergoldung von Messing und Kupfer, indem man es mit 6 Th. Knochenasche gemengt, naß aufreibt.

Sauerstoffsalze der Zinnoxyde.

Schwefelsaures Zinnoxydul ($Sn\ O, SO_3$, in 100 Th. 62,52 Zinnoxydul und 37,48 Schwefelsäure) stellt farblose, zarte nadelförmige

Krystalle dar, welche sich in Wasser leicht lösen und an der Luft zerfließen. Man erhält dieses Salz durch Auflösen des Zinns in wenig verdünnter Schwefelsäure, mit Hülfe der Wärme, wenn Zinn im Ueberschuß vorhanden ist, zunächst als eine Salzmasse, welche sich in Wasser mit brauner Farbe auflöst. Läßt man dann die heiße Lösung erkalten, so schießen nadelförmige Krystalle an. Es entwickelt sich bei der Behandlung des Zinns mit Schwefelsäure, schweflige Säure. Wasserstoffgas, Schwefelwasserstoffgas und Schwefel schlägt sich nieder. — Kocht man bei überschüssiger Schwefelsäure, so geht das Oxydulsalz in Oxydsalz über. Um dieses darzustellen, soll man auch 1 Th. gekörntes Zinn und 3 Th. Vitriolöl in einem eisernen Kessel erhitzen.

Eine mit Schwefelsäure versetzte Auflösung von Zinnsalz, welche $SnO, SO_3 + SnCl$ entspricht, wird als Beizmittel in der Färberei benutzt und dargestellt, indem man bei gelinder Wärme Zinnspäne mit 3 Th. Salzsäure behandelt, und nach einiger Zeit 2 Th. starke Schwefelsäure hinzusetzt, die Flüssigkeit wird nach vollendeter Auflösung, welche durch Aufhören der Wasserstoffgas-Entwicklung sich kundgiebt, mit Wasser verdünnt. — Die klare Lösung äußert keine ätzende Wirkung auf die Zeuge.

Salpetersaures Zinnoxydul wird in Lösung durch Auflösen von Zinnoxydul oder Zinnoxydulhydrat in sehr verdünnter, kalter Salpetersäure erhalten. Die Lösung zersetzt sich beim Erhitzen unter Ausscheidung von Oxydhydrat sehr leicht. Sie darf daher nicht concentrirt werden. Sie besitzt eine gelbliche Farbe und ist nicht krystallisirbar. Die Auflösung scheint das älteste Beizmittel gewesen zu sein.

Nach Lessen bildet das Zinnoxydul auch mit der Phosphorsäure, Arsensäure und Antimonsäure Salze, welche früher nicht dargestellt worden sind.

Antimon.

Das Antimon (Spießglanz, Spießglas oder Spießglanzkönig) findet sich sowohl in gediegenem oder metallischem Zustande, als auch in Verbindung mit anderen Elementen in der Natur, namentlich als Grauspießglanzerz oder Schwefelantimon, Weißspießglanzerz, Spießglanzocker, Arsenikspießglanz, Kupferantimonglanz, Roth-Spießglanzerz rc. Mit Schwefelsilber und anderen basischen Schwefelmetallen findet es sich als Schwefelantimon, wie aus Früheren hervorgeht, im Sprödglaserz, Rothgültigerz und den Fahlerzen, sowie in mehren anderen Mineralien.

Gediegen-Spießglanz oder Antimon findet sich in der Natur von zinnweißer ins Bläuliche übergehender Farbe in krystallinischen, kugeligen und nierenförmigen Massen, und eingesprengt mit der Grundform des

Rhomboëders in Gängen des Urgebirges zu Andreasberg am Harz, Przibram in Böhmen, Allemont in Dauphinée, meistens mit Silber und anderen Spießglanzerzen. — Gediegen-Antimon am Harz enthält neben 98,00 Antimon, 1,00 Silber und 0,25 Eisen.

Grauspießglanzerz (Antimonglanz, Schwefelspießglanzerz, Schwefelantimon), das wichtigste Antimonerz, kommt in der Natur mit der Grundform des rhombischen Prismas, in 8- und 6seitigen Säulen vor. Die Farbe dieses Erzes ist eisengrau bis bleigrau, bisweilen bunt angelaufen; metallisch-glänzend, der Bruch muschlig uneben; das spec. Gew. entspricht 4, 5—4, 7. Es findet sich krystallinisch-blätterig, strahlig, derb, dicht, haarförmig.

Chemische Zusammensetzung = 73,77 Antimon, 26,23 Schwefel; nach Anderen 74,0 Antimon und 26,0 Schwefel oder auch, 72,8 Antimon, 27,2 Schwefel ($Sb\ S_3$). Das strahlige oder blätterige Grau-Spießglanzerz findet sich theils in deutlichen Krystallen, theils in strahlig-blätterigen Massen, meistens mit Gold- und Silbererzen in Gängen des Ur- und Uebergangsgebirges zu Bräunsdorf und Mobendorf in Sachsen, Wolfsberg am Harz, Goldkronach im Steyrischen, Sonnenberg im Salzburgischen, Przibram in Böhmen.

Die ausgezeichnetsten Krystalle finden sich zu Felsöbanya, Kremnitz und Schemnitz in Ungarn. Das haarförmige Grau-Spießglanzerz findet sich bei Neuenkirchen, im Nassauischen, am Westerwald, im Salzburgischen, zu Andreasberg am Harz, auf der Grube Münstergrund bei St. Trudpert und St. Wenzel im Schwarzwald. Das dichte Erz wird in Lagern angetroffen, namentlich zu Goldkronach, Bräunsdorf, bei Freiberg, Schladming in Steyermark, Ungarn, Schweden, England.

Weiß-Spießglanzerz von weißer ins Gelbliche und Grauliche übergehender Farbe. Diamantglanz bis Perlmutterglanz, durchscheinend bis halbdurchsichtig von 5,5—5,6 spec. Gew. findet sich mit der Grundform der geraden rhombischen Säule, bisweilen auch in rhombischen Oktaëdern und krystallinischen Massen. Chemische Zusammensetzung: 86 Antimonoxyd, 3 Eisen- und Antimonoxyd, 8 Kieselerde ($Sb\ O_3$).

Dieses Erz findet sich meistens in kleinen stern- oder büschelförmigen Gruppen auf andern Spießglanzerzen, in Gängen des Ur- und Uebergangsgebirgs zu Bräunsdorf am Erzgebirge, Hohenhausen im Nassauischen, am Westerwald in Böhmen, in Ungarn, Frankreich rc.

Spießglanzocker (Antimonocker, Antimonsäure) erdig, zerreiblich, eingesprengt und angeflogen, auch derb, gelblichweiß, schwefel- bis strohgelb ins Grünliche und Bräunliche von 3,69—5,28 spec. Gew., besteht aus 76,2 Spießglanz und 23,8 Sauerstoff ($Sb\ O_5$), nach Anderen: 75,83 Antimon,

19,54 Sauerstoff, 4,63 Wasser (= SbO_3, SbO_5 + 5 HO). Findet sich überall mit Grauspießglanzerz.

Roth=Spießglanzerz (Antimonblende) findet sich kirschroth ins Braune und Gelbliche übergehend, in nadel= und spießförmigen, gebüschelten, haarförmigen Krystallen von 4,5—4,6 spec. Gew. mit anderen Spießglanzerzen am Harz in Sachsen ꝛc. Die chemische Zusammensetzung dieses Erzes entspricht 69,86 Schwefelantimon und 30,14 Antimonoxyd (SbO_3, $2SbS_3$).

Kupferantimonglanz von bleigrauer, ins Eisengraue übergehender Farbe und 4,748 spec. Gew., findet sich in tafelförmigen Krystallen mit dem Bournonit in der Grauwacke, bei Wolfsberg am Harz. Die Zusammensetzung desselben ist 46,81 Antimon, 24,46 Kupfer, 4,39 Eisen, 0,56 Blei, 26,34 Schwefel (Cu_2 S, Sb S_3).

Obgleich nun von den hier aufgeführten Erzen das Grauspießglanzerz das wichtigste für die Darstellung des Antimons ist, so können doch auch die übrigen auf Antimon benutzt werden.

Das metallische Antimon ist sehr spröde, besitzt ein weißes silberartiges Ansehen, zeigt auf dem Bruch Blätterdurchgang und läßt, wie schon beim Gediegen=Antimon erwähnt, als Grundform das Rhomboëder erkennen, wenn auch deutlich ausgeprägte Krystalle fehlen. Sein spec. Gew. entspricht 6,715. Es schmilzt bei 425⁰ und verflüchtigt sich der Weißglühhitze, besonders in verschlossenen Gefäßen, ausgesetzt und kann bei einer solchen Temperatur in einem Strom von Wasserstoffgas überdestillirt werden. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es zu Antimonoxyd. Auf glühenden Kohlen, einem Strom Sauerstoffgas ausgesetzt, brennt es glänzend unter Verbreitung eines glänzenden Lichts und weißen Rauches von Antimonoxyd. Läßt man flüssiges, glühendes Antimon von einer gewissen Höhe auf einen Tisch oder eine Eisenplatte fallen, so zertheilt sich das Metall in viele kleine Kugeln, welche mit lebhaftem Funkensprühen verbrennen, indem sie auf ihrem durchlaufenen Weg einen weißen Strich von Antimonoxyd zurücklassen. Bei gewöhnlicher Temperatur erleidet das Antimon jedoch an der Luft keine Veränderung, als daß die Oberfläche mit der Zeit etwas matt wird. Mit einigen nichtmetallischen Elementen z. B. mit dem Chlor und Schwefel verbindet sich das Antimon unter Lichtentwicklung. Wirft man z. B. in einen hohen mit Chlorgas gefüllten Glascylinder fein gepulvertes Antimon, so hat man ein herrliches, einem Feuerregen gleichendes Schauspiel. Salzsäure und Schwefelsäure wirken in der Kälte nicht auf das Antimon ein, in der Hitze aber bildet sich durch die Einwirkung des ersteren schwefelsaures Antimonoxyd und schweflige Säure, durch die Einwirkung des zweiten, Antimonchlorid und Wasserstoffgas. Salpetersäure oxydirt das Antimon, je nach ihrer Stärke und nach der angewandten Temperatur zu Oxyd oder einem Gemenge von

Oxyd- und Antimonsäure; die gebildeten Oxydationsstufen sind aber in Salpetersäure unlöslich.

Der größte Theil des Antimons wird aus dem Spießglanzerz im Großen gewonnen, zu dem Ende muß aber erst das Schwefelantimon in dem Grauspießglanzerz durch Aussaigern von der begleitenden Gangart befreit werden.

Obgleich dieser Scheidungsprozeß ein sehr einfacher ist, so sind doch die Vorrichtungen, deren man sich bedient, um die Saigerung auszuführen, je nach Umständen verschieden. Im Wesentlichen bestehen sie aus zwei über einandergesetzten Thongefäßen. Das obere hat in seinem Boden eine Oeffnung, nimmt die gehörig zerkleinerten Erze auf und wird erhitzt. Das durch die Erhitzung flüssig gewordene Schwefelantimon sammelt sich dann in dem unteren Gefäße und bildet nach dem Erstarren einen Kuchen von krystallinischer Structur, der das rohe Schwefelantimon darstellt.

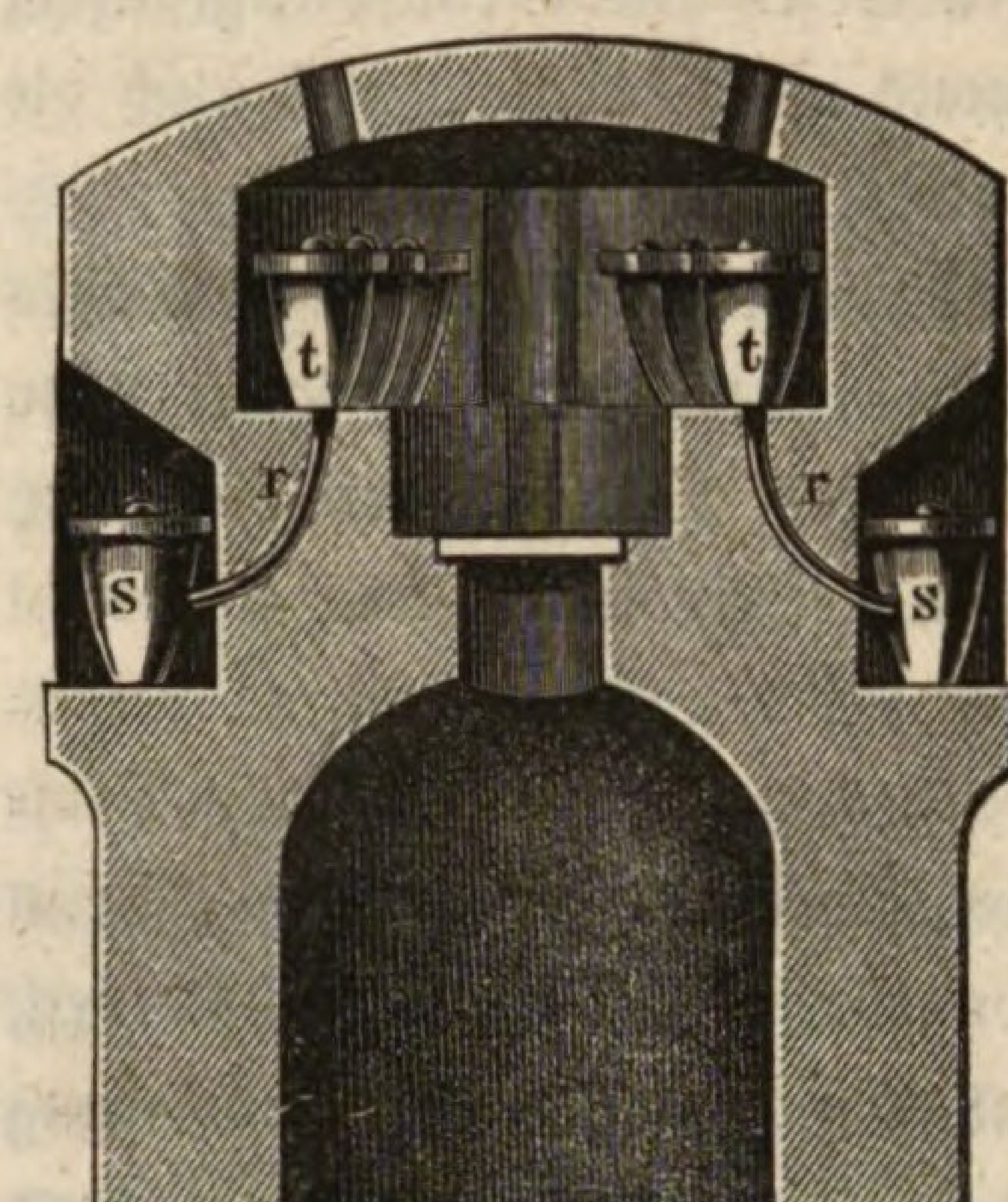


Fig. 56.

In Ungarn stellt man Tiegel oder Töpfe, deren Boden mit einer Oeffnung versehen ist, in ein auf einem Ofen um den Mittelpunkt angelegtes Feuer, so daß die Hitze desselben frei unter den Boden und rings um einen jeden Tiegel gehen kann. Fig. 56 zeigt einen solchen Ofen in senkrechtem Durchschnitt mit der angedeuteten Anordnung. In den mit Deckeln versehenen irdenen Tiegeln t wird das rohe Erz von der Feuerung t aus erhitzt und die dadurch erzielte flüssige Schwefelverbindung fließt durch die mit dem Boden der Tiegel in Verbindung stehende irdene Röhre r in die kleineren Tiegel s.

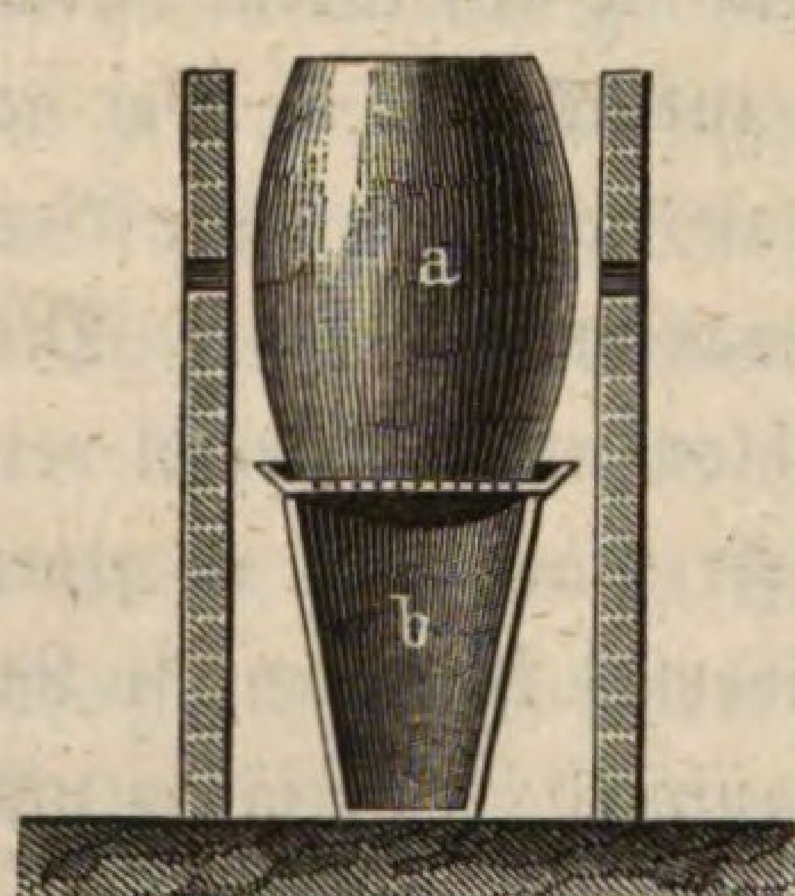


Fig. 57.

Auf dem Wolfsberge am Harz wird das Aussaigern in Tiegeln a Figur 57 vorgenommen, deren Boden ebenfalls durchlöchert ist und welche auf kleineren Tiegeln b stehen.

Am zweckmäßigsten ist indessen für einen umfassenden Betrieb wohl die zu Malbose in Frankreich gebräuchliche Einrichtung, wie sie aus dem senkrechten Durchschnitt eines zum Aussaigern benutzten, in Figur 58 abgebildeten Ofens erhellt. s s sind als Saigerröhren dienende feuerfeste, thönerne Cylinder, welche (gewöhnlich zu vieren) auf kastenartigen Gestellen, oder mit

Thonplatten n bedeckten Gängen o stehen und durch Deckel, p, verschlossen sind. In o befinden sich große als Untersatzgefäße dienende gußeiserne Tiegel t, welche, damit das in dieselben fließende Schwefelantimon nicht anhaftet, mit Thon überzogen oder bemäntelt sind. An einem jeden dieser Tiegel werden ein Paar Räder angehängt welche um parallele Eisenstangen laufen, damit die Tiegel in und aus dem Ofen gefahren werden können. Durch im Mauerwerk ausgesparte Canäle gelangen heiße Verbrennungsgase hinein und fällen das sich ansammelnde Schwefelmetall flüssig. Die Saigerröhren haben einen durchbrochenen Boden und über demselben eine mit einer Thonplatte verschlossene Oeffnung durch welche man die Saigerrückstände herausschafft, während das

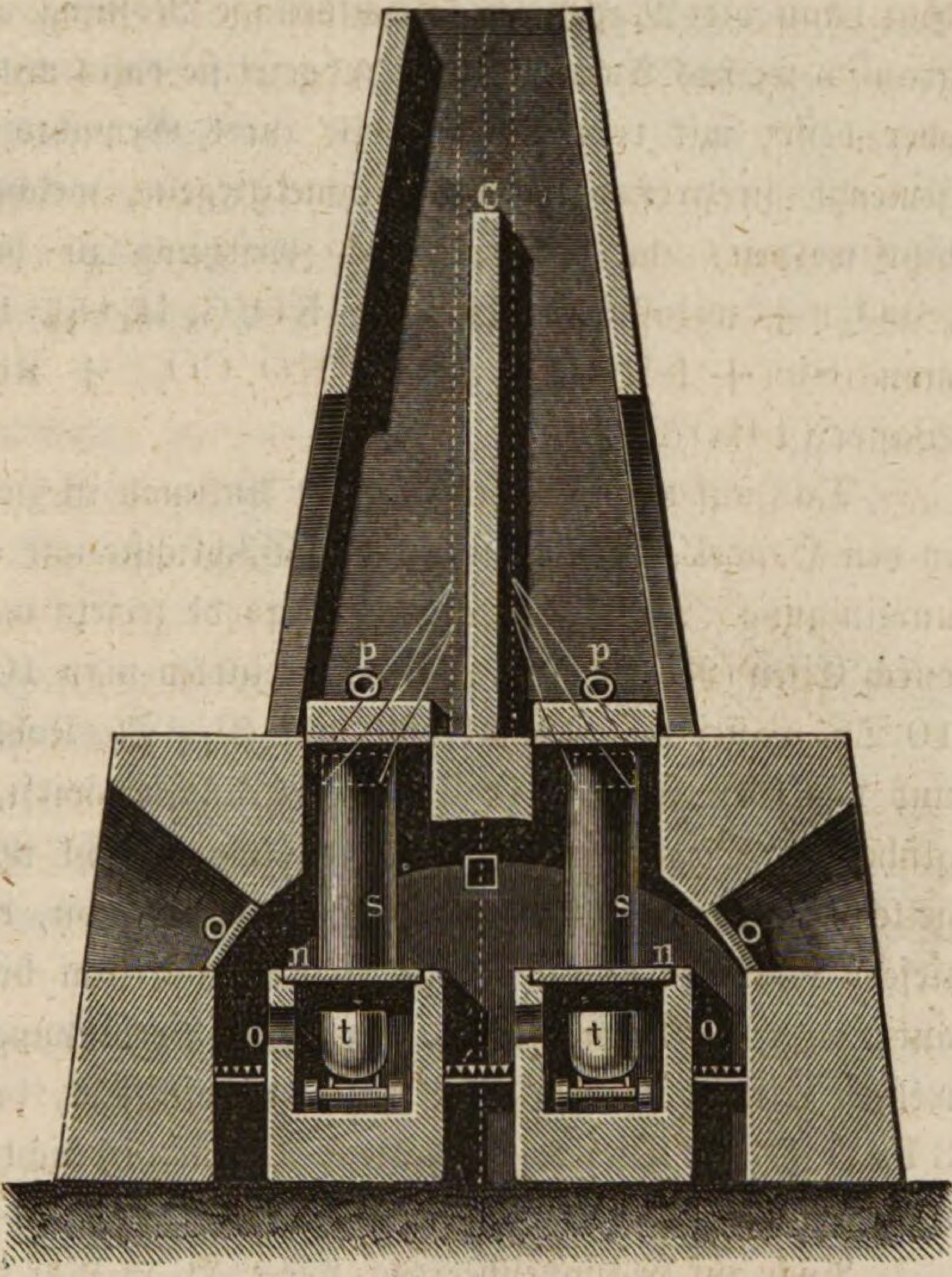


Fig. 58.

Eintragen der Erze von oben geschieht. Zwischen den beiden Gängen und Ofenwänden sind drei Roste angebracht, auf welche man flammengebendes Brennmaterial bringt, dessen Wirkung durch Zugöffnung im Ofen geregelt wird, welche die Verbrennungsgase in die gemeinschaftliche Esse C leiten. Die Beschickung einer jeden Röhre beträgt etwa 500 Pfd.; das Aussaigern nimmt nicht ganz 3 Stunden in Anspruch. —

Um nun aus dem ausgesaigerten Schwefelantimon metallisches Antimon zu gewinnen, werden zwei verschiedene Wege eingeschlagen. Die eine Methode besteht darin, daß man das Schwefelantimon auf einem Flammenheerde röstet, so dasselbe seines Schwefels beraubt und denselben durch Sauerstoff mittelst freien Zutritts der Luft ersetzt. — Schwefelantimon (SbS_3) + Sauerstoff O_9) Antimonoxyd (SbO_3 + schweflige Säure ($3SO_2$)

Während der Röstung muß, wegen der Flüchtigkeit des Schwefelantimons, um einen Verlust an Material zu vermeiden, die Temperatur

gehörig regulirt werden, und das beschickte Schwefelantimon muß während der Röstung, mittelst einer eisernen Schaufel, wiederholt umgerührt werden, damit ein jeder Theil mit der Atmosphäre in Berührung kommt. Hat dann die Masse eine gleichförmige Röstung erfahren, so hat sie ein graulich-weißes Ansehen; man reducirt sie dann mittelst Kohle und Potasche, oder besser mit dem 10ten Theile ihres Gewichts rohen Weinsteins innig gemengt, in großen irdenen Schmelztiegeln, welche in einem Windofen erhitzt werden, um die folgende Zersetzung zu bewirken: Antimonoxyd (SbO_3) + weinsteinsaures Kali ($KO, C_8H_4O_{10}$) liefern metallisches Antimon (Sb) + kohlensaures Kali (KO, CO_2) + Kohlenoxydgas ($7\,CO$) + Wasser ($4\,HO$).

Das auf diese Weise erhaltene Antimon ist ziemlich rein und kommt so in den Handel. Eisen ist die hauptsächlichste und oftmals die einzige Verunreinigung. Nach einer andern Methode zersetzt man das Schwefelantimon durch Eisen (Niederschlagarbeit) indem man 100 Th. Schwefelantimon 10 Th. wasserfreies Glaubersalz und $3^1/_3$ Th. Kohle unter einander mengt und das Gemenge auf 42 Th. Eisengranalien wirft, die sich in einem irdenen glühenden Tiegel befinden. Die Kohle macht ihre reducirende Wirkung geltend, verwandelt dasselbe in Schwefelantimon, denn $NaO, SO_3 + 4\,C$ liefern $NaS + 4\,CO$. Das Schwefelnatrium bildet mit dem Schwefelantimon eine Antimonleber, oder eine Verbindung von $NaS, Sb\,S_3$, aus welcher Eisen das metallische Antimon abscheidet, denn $Sb\,S_3 + Fe$ liefern $3\,Fe\,S + Sb$. Dieses so erhaltene Antimon ist nicht arsenfrei; aber zum technischen Gebrauche rein genug.

Auch auf Flammenheerden, wie z. B. zu Linz reducirt man das Schwefelantimon mittelst Eisen, in einem Flammenofen dessen Sohle aus Kohle und Sand fest gestampft ist und sich von allen Seiten gegen die Mitte neigt, wo sie mit einer Stichöffnung in Verbindung steht, welche zum Abfließen des geschmolzenen Metalls dient.

Das Schwefelantimon wird zum Zweck der Reduction mit der gehörigen Menge Eisen oder mit Hammerschlag und einem kohlensauren Alkali gemischt. 200—300 Pfd. Erz erfordern zur Reduction 8—10 Stunden Feuerung, aber das so erhaltene Metall wird nach diesem Verfahren sehr unrein erhalten, und daher in Portionen von 20—30 Pfd. in Tiegeln, welche inwendig mit fein gepulverter Kohle ausgefüttert sind, abermals geschmolzen, indem man den Tiegel auf dem Heerde eines Flammenofens erhitzt.

Das nach dieser Methode gewonnene Metall enthält beträchtliche Mengen Eisen, Schwefel und häufig Arsenik, Blei und Kupfer. Um das rohe Product daher zu reinigen wird es mit dem achten Theil Schwefelantimon

und einem gleichen Gewicht kohlensaurem Natron eine Stunde lang in einem hessischen Schmelztiegel geschmolzen. Nach dem Erkalten wird beim Aufbrechen der Masse das Metall von der Schlacke getrennt und mit 1 oder 1/2 Theile kohlensauren Natrons einer zweiten Schmelzung unterworfen, und zuweilen ist sogar eine dritte erforderlich; aber in diesem Falle muß sie mit 1 Thl. kohlensauren Alkalis ausgeführt werden. Sollte dann Blei gegenwärtig sein, so bleibt dasselbe noch nach der Schmelzung in dem Antimon, obgleich die anderen Metalle vollständig entfernt werden können, und wegen seiner leichten Schmelzbarkeit werden kleine Antheile selbst nach der dritten Operation zurückgehalten.

Ist Arsenik gegenwärtig, so wird 1 Th. des metallischen Antimons oxydirt und bleibt in der Schlacke zurück; aber sehr wenig. 100 Th. des rohen Metalls und 6 Th. der Schwefelverbindung sollen 44 Th. reines Antimon liefern.

Sind größere Mengen von Eisen vorhanden, so muß verhältnißmäßig mehr von dem Schwefelantimon hinzugesetzt werden; auf je 8 Th. des unreinen Metalls 2 Th. der Schwefelverbindung und 2 Th. kohlensaures Natron; denn wenn nicht hinreichend Schwefel vorhanden ist, um sich mit der ganzen Menge Eisen vereinigen zu können, so kann das Arsen nicht oxydirt werden.

Zur Darstellung eines arsenfreien Antimons ist eine Verpuffung von 10 Th. des Metalls mit 12 Th. Salpeter und 10 Th. kohlensauren Natrons empfohlen worden. Das Arsen wird bei diesem Verfahren oxydirt, bildet ein arsensaures Kali und gleichzeitig wird das Antimon in antimonsaures Kali verwandelt; beim Kochen der geschmolzenen Masse wird die Arsenverbindung aufgelöst, indem die Antimonsäure zurückbleibt, welche gesammelt, gewaschen und getrocknet in einem Tiegel auf Kohle reducirt wird. Auch soll man käufliches Antimon mit 1 1/4 seines Gewichts rohem salpetersaurem Natron (Chilisalpeter) und 1/2 Th. kohlensaurem Natron vermischt, zum schwachen Glühen erhitzen, mit Wasser auslaugen und das zurückbleibende antimonsaure Natron nach dem Auswaschen und Trocknen, mit seinem halben Gewichte gepulverten, gereinigten Weinsteins zusammenschmelzen.

Zur Darstellung von reinem Antimon ist ferner vorgeschlagen, 10 Th. Antimonoxyd, 8 Th. trocknes, kohlensaures Natron und 2 Th. Kohle 15—20 Minuten lang zu schmelzen. Vollkommen reines Antimon läßt sich aus Brechweinstein (weinsaures Antimonoxyd-Kali) darstellen. Man erhitzt denselben bis zur Verkohlung und wirft auf die schwarze Masse in kleinen Antheilen Salpeter, zur Verbrennung der überschüssigen Kohle. Ein etwaiger Kaliumgehalt des Metallkönigs läßt sich durch Behandeln mit Wasser entfernen.

Prüfung des Antimons.

Das Antimon muß vor dem Löthrohre auf der Kohle leicht zu einem spröden Metallkorn schmelzen; ist es stark eisenhaltig, so schmilzt es schwierig oder gar nicht. Ein Gehalt von Arsen wird sich daran leicht durch einen knoblauchartigen Geruch zu erkennen geben. Das Metallkorn muß in einem durchs Löthrohr hervorgebrachten Luftstrom vollständig verbrennen, ohne einen Beschlag zurückzulassen. Kocht man fein gepulvertes Antimon mit Salpetersäure, setzt Wasser hinzu und filtrirt, so muß eine Lösung erzielt werden, welche keine Metallsalze enthalten darf. Derselbe darf durch Schwefelwasserstoffgas nicht schwarz (Blei, Kupfer) durch Schwefelsäure nicht weiß (Blei) gefällt; durch Ammoniak nicht blau gefärbt (Kupfer) werden. Bei vorhandenem Eisen würde durch Ammoniak eine braune Fällung entstehen. Ist der durch Schwefelwasserstoffgas etwa erzeugte Niederschlag abfiltrirt, und das Filtrat durch Kochen von Schwefelwasserstoffgas befreit, so darf Blutlaugensalz keine blaue Fällung oder Färbung hervorrufen (Eisen). In Königswasser muß das Antimon leicht und vollständig sich auflösen. Wird die Auflösung durch einen Zusatz von Weingeist gefällt, so ist Blei vorhanden. In der verdampften Lösung, welche so weit es geschehen kann, ohne Fällung zu bewirken, mit Wasser verdünnt ist, darf Chlorbarium keinen Niederschlag hervorbringen (Schwefel).

Anwendung.

Das Antimon dient, wie aus früher Gesagtem hervorgeht, zur Herstellung verschiedener Metalllegirungen (siehe Blei, Wismuth, Zinn), welche mancherlei Anwendung in den Gewerben finden; ferner zur Darstellung von Arzneimitteln und Farben. Dem Blei ertheilt das Antimon eine gewisse Härte (Hartblei). Gleiche Theile beider Metalle geben eine poröse, spröde, klingende Legirung; mit 2 Th. Blei giebt das Antimon eine dichte, streckbare Mischung, mit 12 Th. Blei giebt es eine sehr dehnbare Mischung, aber doch härter, als Blei. Schriftgießermetall ist eine Legirung von Blei und Antimon auch wohl früher mit einem Zusatz von etwas Kupfer oder Wismuth. Mit Zinn liefert es das Britannia-Metall (siehe Zinn).

Auch wird es bei der Herstellung von Hohlspiegeln angewendet, um der Masse eine schönere Textur zu geben, wonach sie einen bessern Glanz erhält. Beim Gießen von Glocken setzt man der Gußmasse Antimon hinzu, um den Glocken einen helleren und stärkeren Ton zu geben, so wie auch, um sie härter zu machen, als sie außerdem sein würde. Wegen seiner leichten Schmelzbarkeit wird es angewendet, um diese Eigenschaft auch bei andern Metallen mehr hervorzurufen. So benutzt man es z. B. zum Gießen von Kanonen-

kugeln und in neuerer Zeit werden auch Legirungen von Zinn und Antimon als Lagermetall z. B. für Locomotiven, Eisenbahnwagen und für die Spindeln an Drehbänken ꝛc. verwendet.

Mit Zinn, Wismuth und Blei bildet das Antimon Pewter (siehe Zinn). Mit Eisen scheint sich das Antimon, wie mit dem Wismuth in allen Verhältnissen legiren zu lassen; die Legirung ist hart, spröde, weiß. Mit Quecksilber verbindet sich das Antimon leicht in der Wärme zu einem Amalgam; ein solches aus 1 Th. Antimon und 3 Th. Quecksilber hergestellt, ist weich und leicht oxydirbar. Auch mit Gold und Platin legirt es sich. Gold und Antimon vermischen sich sehr leicht mit einander und liefern schon bei einem Gehalt von $^1/_{1926}$ Antimon eine spröde Legirung. Die Legirung mit Platin ist ebenfalls spröde und von feinkörnigem Bruch. Eine Legirung mit Kupfer, wenn beide Metalle zu gleichen Theilen mit einander verbunden werden, ist sehr spröde und von blaß-violetter Farbe. Mit Kalium und Natrium läßt sich das Antimon leicht dadurch legiren, daß man dasselbe mit Weinstein schmelzt.

Verbindungen des Antimons.

Das Antimon vereinigt sich mit dem Sauerstoff zu Antimonunteroxyd, Antimonoxyd und Antimonsäure.

Außerdem existirt noch eine andere Sauerstoffverbindung, welche als antimonsaures Antimonoxyd betrachtet wird, und früher als antimonige Säure bezeichnet wurde.

Das Antimonunteroxyd (Sb_3O_4; in 100 Th. 92,4 Antimon und 7,6 Sauerstoff) wird bei der Zersetzung einer Brechweinsteinlösung mittelst einer galvanischen Batterie erhalten, indem sich die Verbindung in Form eines schwarzen Pulvers am positiven Pole abscheidet.

Antimonoxyd (Spießglanzoxyd SbO_3; in 100 Th. 84,3 Antimon und 15,7 Sauerstoff) kommt in der Natur als Weißspießglanzerz vor und führt außerdem den Namen „Antimonblüthe". Diese Verbindung stellt ein weißes, mitunter aber auch, je nach der Darstellungsmethode, ein graues Pulver dar, welches weder Geruch noch Geschmack besitzt, krystallisirbar ist und sich verflüchtigen läßt. Bei der Verflüchtigung setzen sich weiße Krystalle ab, welche früher unter dem Namen „Antimon- oder Spießglanzblumen" bekannt waren. In verschlossenen Gefäßen erhitzt, erleidet es keine Veränderung, aber es wird theilweise sublimirt und verdichtet sich in nadelförmigen, zuweilen oktaëdrischen Krystallen am Deckel, oder obern Theile des Gefäßes. In Berührung mit der Luft, der Schmelzung unterworfen, verwandelt sich das Antimonoxyd in antimonsaures Antimon-

oxyd, welches wie erwähnt, früher antimonige (SbO_3, $SO_5 = Sb_2\,O_5$) Säure genannt wurde.

In Wasser ist das Antimonoxyd nur spurenweise löslich, durch Salpetersäure und chlorsaures Kali wird es sogleich höher oxydirt. Von Salzsäure wird es aufgelöst; enthält die Lösung nicht viel freie Säure, so scheidet sich aus derselben beim Verdünnen mit Wasser weißes, basisches Chlorantimon (Antimonchlorid, Algarothpulver) ab. Ein Zusatz von Weinsäure verhindert indessen die Ausscheidung. — Weinsäure löst das Antimonoxyd leicht auf.

Mit Säuren bildet das Antimonoxyd Salze, welche einen ekelerregenden Geschmack haben, deren Auflösungen durch einen Zusatz von vielem Wasser getrübt werden, indem sich die neutralen Salze in saure lösliche und basische unlösliche scheiden, welche Zersetzung jedoch, wie schon aus Obigem hervorgeht, durch einen Zusatz von Weinsäure vermieden werden kann. — Mit Alkalien und Erden verbindet sich das Antimonoxyd nach Art einer Säure ebenfalls zu Salzen.

Das Antimonoxyd wird auf verschiedene Weise dargestellt; auf trocknem Wege durch Erhitzen von metallischem Antimon an der Luft. Es brennt mit einer bläulichen weißen Flamme und wenn der zu der Operation benutzte Tiegel nach einer Seite hingeneigt wird, um den Luftstrom zuzulassen, so nimmt man auf der obern Seite kleine nadelförmige Krystalle von Antimonoxyd wahr; jedoch ist dem auf diese Weise erhaltenen Antimonoxyd gewöhnlich etwas antimonsaures Antimonoxyd beigemengt. Auf nassem Wege erhält man diese Oxydationsstufe durch Digestion von fein gepulvertem Schwefelantimon mit etwa dem Vierfachen seines Gewichts Salzsäure, wobei unter Aufbrausen von Schwefelwasserstoffgas Dreifach-Chlorantimon (Antimonchlorid, Antimonchlorür $Sb\,Cl_3$) gebildet wird, welches durch Zusatz von kohlensaurem Natron in Antimonoxyd verwandelt wird und als solches niederfällt, während Kohlensäure in Freiheit gesetzt und das Natron durch das Chlor des Chlorantimons in Chlornatrium verwandelt wird, welches in Lösung bleibt. Der ganze Vorgang läßt sich durch folgende Formel am besten versinnlichen:

Schwefelantimon ($Sb\,S_3$) + 3 Salzsäure ($3\,H\,Cl$) liefern Chlorantimon ($Sb\,Cl_3$) + 3 Schwefelwasserstoff ($3\,H\,S$).

Chlorantimon ($Sb\,Cl_3$) + 3 kohlensaurem Natron ($3\,NaO$, CO_2) liefern Antimonoxyd ($Sb\,O_3$) + 3 Chlornatrium ($3\,Na\,Cl$) + 3 Kohlensäure ($3\,CO_2$); das gefällte Oxyd wird auf einem Filtrum gesammelt mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Für pharmaceutische Zwecke wird auch wohl empfohlen, 12 Th. Schwefelantimon in 48 Th. Salzsäure und 6 Th. Salpetersäure, oder 20 Th. Schwefelantimon mit 100 Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure zu behandeln. Die Säure und das Spießglanzpulver müssen

nach und nach mit einander in Berührung gebracht und eine Zeitlang einer mäßigen Hitze ausgesetzt werden, welche jedoch später gesteigert werden kann. So lange die Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas währt, digerirt man die Mischung; hierauf kocht man dieselbe und filtrirt, nach dem Erkalten die Flüssigkeit von dem Niederschlage ab. Das Filtrat wird nun in ein Gefäß mit kaltem Wasser gebracht, welches letztere basisches Chlorantimon niederschlägt. 6 Chlorantimon (6 $SbCl_3$) + 15 Wasser (15 HO) liefern Antimonoxyd-Chlorantimon ($SbCl_3$, 5 SbO_3) + 15 Chlorwasserstoffsäure (15 HCl).

Das auf einem Filtrum gesammelte basische Chlorantimon wäscht man nun mit Wasser so lange aus, bis das Waschwasser blaues Lackmuspapier nicht mehr röthet.

Während des Auswaschens mit Wasser findet folgende Verwandlung Statt:

Basisches Chlorantimon ($SbCl_3$, + 5 SbO_3) + 3 Wasser (3 HO) geben 6 Antimonoxyd (6 SbO_3) + Salzsäure (3 HCl).

Endlich kann man auch zum Zweck der Darstellung des Antimonoxyds gepulvertes (3 Th.) metallisches Antimon in einer geräumigen Porzellanschale mit 7 Th. starker Schwefelsäure übergießen, und wird, wenn man die Flüssigkeit unter beständigem Umrühren mit einem porzellanenen Spatel über gebundener Kohlensäure zur Trockne verdampft, eine weißliche Masse erhalten. Diese wird mit Wasser aufgeweicht in eine große Menge (gegen 100 Theile) Wasser gegossen ausgewaschen mit etwa $2^1/_2$ Theilen nach und nach hinzugesetzter Soda digerirt, abermals ausgewaschen und getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene Antimonoxyd ist nicht so rein, als das nach der eben besprochenen Methode. — Die Ausbeute beträgt $3^1/_2$ Th. Antimonoxyd.

Prüfung der Reinheit.

Das reine Antimonoxyd muß weiß sein; — das aus metallischem Antimon bereitete hat ein etwas ins Graue spielendes Ansehen. — Hinterläßt mit der Verbindung geschütteltes Wasser einen Rückstand, so zeigt dieses an, daß sie nicht hinreichend ausgewaschen war. Etwa anhängende Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure erkennt man durch halbstündige Digestion mit einer Auflösung von reinem kohlensauren Natron, Filtriren, Uebersättigen des Filtrats mit Essigsäure und Zusatz von Chlorbarium, essigsaurem Silber und Indigolösung oder Eisenvitriol. Durch die beiden ersten Prüfungsmittel darf keine Trübung entstehen, durch Indigolösung keine Entfärbung hervorgerufen werden, und durch einen Krystall Eisenvitriol um denselben keine braune Färbung. Außerdem ist im ersten Fall Schwefelsäure, im zweiten Salzsäure, im dritten und vierten Salpetersäure vorhanden. Auch arsenige

Säure wird bei der Digestion mit Sodalösung leicht aufgenommen und nach dem Uebersättigen der Flüssigkeit mit Salzsäure, durch Hineinleiten von Schwefelwasserstoff an dem gelben Niederschlage erkannt; ist er etwas dunkler, so rührt er von einer geringen Menge durch die Soda aufgelösten Antimonoxyds her. Behandelt man das Antimonoxyd mit verdünnter Salpetersäure, so darf diese nichts aufnehmen, als Spuren von Antimonoxyd; entsteht aber in der damit digerirten Säure durch Schwefelcyankalium eine rothe Färbung, so ist Eisen vorhanden; Kupfer wird durch Ammoniak, Blei durch Schwefelsäure angezeigt.

Von Weinsäure oder verdünnter Salzsäure muß das Antimonoxyd vollständig, oder bis auf einen geringen Rückstand von Antimonmetall aufgelöst werden; ein weißer oder gelblicher Rückstand kann aus Antimonsäure oder Schwefel bestehen.

Antimonsäure (SbO_5; in 100 Th. 76,34 Antimon und 23,66 Sauerstoff) stellt in wasserfreiem Zustande ein blaßgelbes Pulver dar, welches weder Geruch noch Geschmack besitzt, nicht krystallisirbar, nicht schmelzbar ist, nicht sublimirt werden kann. Sie löst sich sehr wenig in Wasser, aber in ätzenden Alkalien und Salzsäure auf. Beim Schmelzen mit kohlensauren Alkalien treibt sie die Kohlensäure aus denselben aus. Mit 5% Wasser bildet sie ein Hydrat in Gestalt eines zarten, weißen Pulvers, welches sich in vielem Wasser löst und blaues Lackmuspapier röthet, in concentrirter Salzsäure schwierig, leichter beim Erhitzen aufgelöst wird, sich in Salpetersäure aber nicht auflöst. Von Aetzkali und kohlensaurem Kali wird das Hydrat in geringer Menge aufgelöst und bildet es mit dieser, so wie mit andern Basen antimonsaure Salze. Auch in Ammoniak ist das Hydrat löslich, während die wasserfreie Säure darin vollkommen unlöslich ist.

Antimonsaures Antimonoxyd (SbO_3, SbO_5 früher antimonige Säure $= SbO_4$; in 100 Th. 80, Antimon und 19,9 Sauerstoff). Diese Verbindung erscheint als ein weißes, nicht krystallinisches, unschmelzbares nicht flüchtiges Pulver, welches sich in Wasser nicht löst, und bei hoher Temperatur an der Luft nicht verändert wird. Man erhält sie durch starkes Glühen der Antimonsäure, bei Abschluß der Luft, wobei Sauerstoff entweicht, oder durch Erhitzen des Antimonoxyds an der Luft. Endlich wird sie auch gewonnen, wenn man gepulvertes, metallisches Antimon mit Salpetersäure oxydirt, dann den Ueberschuß der Säure abdunstet und den Rückstand glüht. 100 Th. Antimon geben 124,8 der Verbindung.

Durch Rösten des Schwefelantimons erhält man ebenfalls antimonsaures Antimonoxyd, welches wechselnde Mengen Schwefelantimon enthält und die sogenannte Spießglanzasche bildet. Im Kleinen gewinnt man diese Verbindung, wenn man das Rösten des Schwefelantimons, oder das

von der Bergart so weit als möglich befreite Grauspießglanzerz auf einer Platte oder in einer Muffel, im Großen in einem Flammenofen röstet. Zu Anfange der Röstung hat man gelinde zu erhitzen und fortwährend umzurühren, damit das Pulver des so leicht schmelzbaren Schwefelantimons nicht zusammenballt; später, wenn das Pulver durch Bildung von antimonsaurem Antimonoxyd schwerer schmelzbar geworden ist, kann die Temperatur gesteigert werden. — Entweichen keine Dämpfe von schwefliger Säure mehr, und hat das Pulver eine Aschenfarbe erlangt, so ist die Röstung als beendigt anzusehen. Je anhaltender und sorgfältiger dieselbe ausgeführt wurde, desto weniger werden sich in der Verbindung freies Antimonoxyd und Schwefelantimon vorfinden.

Die Spießglanzasche dient zur Darstellung von Antimonmetall und zur Bereitung des Spießglanzglases, (geschmolzenes Antimonoxyd mit einer gewissen Menge Schwefelantimon). Um dasselbe zu erhalten, wird die Spießglanzasche mit Schwefelantimon oder für sich geschmolzen, wobei durch Entwicklung der Antimonsäure auf das Schwefelantimon schweflige Säure und Antimonoxyd gebildet werden, von denen die erstere entweicht, während letzteres mit dem überschüssig vorhandenen Schwefelantimon zusammen schmelzt.

Da die Spießglanzasche nun keine bestimmte Menge Schwefelantimon enthält, so muß bei der Darstellung des Spießglanzglases der Prozeß nach der Beschaffenheit der Spießglanzasche, welche sich durch das Verhalten im Tiegel zu erkennen giebt, geleitet werden. Die Asche wird in einem hessischen Tiegel rasch erhitzt. Ist dann vollkommene Schmelzung eingetreten, so taucht man ein irdenes Pfeifenrohr in die geschmolzene Masse und beobachtet, ob das erstarrte Glas durchsichtig und roth erscheint. Sieht es zu hell aus, so muß man ein wenig fein gepulvertes Schwefelantimon in den Tiegel geben, bis die gewünschte Nüance entsteht; zeigt sich das Glas undurchsichtig, graphitfarben, so ist zu viel Schwefelantimon vorhanden und man kann nur durch Zusatz von Antimonsäure, von sehr stark gerösteter Spießglanzasche oder von Antimonoxyd abhelfen.

Bei dem richtigen Verhältniß des Schwefelantimons zum Antimonoxyd ist das Spießglanzglas durchsichtig und mehr oder weniger dunkelroth; ist es zu reich an Antimonoxyd oder enthält es Antimonsäure, so ist es gelblich und undurchsichtig.

Die Anwendung des Spießglanzglases bezog sich früher auf die Darstellung von Brechweinstein, von Spießglanzbutter 2c.; auch jetzt noch wird es zur fabrikmäßigen Darstellung des ersteren dienen können. Ferner findet es auch Anwendung in der Glasmalerei, um Gelb zu erzeugen.

Erkennung und Bestimmung des Antimons sowie dessen Oxyde.

Werden Antimonverbindungen mit Soda und Cyankalium der inneren Löthrohrflamme ausgesetzt, so erhält man spröde Kügelchen von metallischem Antimon, die der äußern Flamme ausgesetzt, unter Verbreitung eines starken weißen Rauchs verbrennen, und die bei den Eigenschaften des Antimons erwähnten Erscheinungen liefern.

Die Lösungen der Oxyde und Salze werden aus sauren Lösungen orangefarben gefällt. Schwefelammonium fällt ebenfalls orangefarben. Der Niederschlag wird aber im Ueberschuß des Fällungsmittel gelöst. Die löslichen neutralen Antimonsalze werden durch vieles Wasser zerlegt, indem sich unlösliche basische Salze abscheiden, welche durch Weinsäure gelöst werden. Durch metallisches Zink wird das Antimon in Gestalt eines schwarzen Pulvers gefällt. Bringt man eine Auflösung von Antimonoxyd mit Zink und Schwefelsäure zusammen, so entwickelt sich Antimonwasserstoffgas (siehe weiter unten.)

Die Bestimmung des Antimons in Erzen, welche keinen oder wenig Schwefel enthalten, und frei von erdigen und Kieselsäure-haltigen Substanzen sind, läßt sich leicht erzielen, indem man die Erze in einem irdenen Tiegel durch Erhitzen mittelst fein vertheilter Kohle reducirt. Sind Kalk- und Kieselsäure-Verbindungen zugegen, so ist es nöthig, das Erz entweder mit 3 Th. schwarzem Fluß oder 1 Th. kohlensaurem Natron $^1/_4$ Th. fein gepulverte Holzkohle zu mischen. Hat der Inhalt eine ruhige Schmelzung erfahren, so wird der Tiegel vom Feuer genommen, und so lange er noch heiß ist, auf eine harte Platte geklopft, um die kleinen Antimonkügelchen zu vereinigen und am Boden einen Metallkönig zu bilden. Nach dem Erkalten wird der Tiegel zerbrochen und der Metallkönig sorgfältig durch mäßiges Klopfen mit dem Hammer von Staub und anderen anhängenden Stoffen befreit.

Die Erze, in denen Schwefel mit dem Antimon verbunden ist, werden zu demselben Zwecke entweder anfänglich geröstet und nachher mit schwarzem Fluß geschmolzen oder mit Eisenfeilspänen und schwarzem Fluß bei erhöhter Temperatur behandelt. Nach der ersteren Methode muß sehr sorgfältig verfahren, und die Temperatur sehr mäßig gehalten werden. Hört die Entwicklung von schwefliger Säure auf, so ist die Röstung als beendigt anzusehen, und man schmelzt dann das gebildete Antimonoxyd mit 3 Theilen schwarzem Fluß zu einem Metallkönig.

Nach dem zweiten Verfahren erhält man durch Schmelzen mit Eisenfeilspänen Schwefeleisen und metallisches Antimon, welches letztere von ersterem abgelöst und gewogen wird. Ein Zusatz von kohlensaurem Natron läßt diese Perle besser gelingen. Am besten und billigsten verwendet man

zur Reduction des Schwefelantimons auf je 100 Th. Erz, 45 Th. kohlensaures Alkali mit 42 Th. Eisen und 5 Th. fein zertheilter Kohle. Sobald die Mischung in einem mit Kohle ausgelegten Tiegel der Wärme ausgesetzt wird, erhält man sogleich 65—66 Th. metallisches Antimon. Wählt man Eisenfeilspäne, so hat man davon 40 Th. auf je 100 Th. des Erzes zu nehmen, und diese Mischung, nachdem sie mit 100 Th. kohlensauren Natrons und 15 Th. Kohle geschmolzen ist, liefert zwischen 65 und 67% Metall. In neuerer Zeit hat man auch Cyankalium zur Reduction der Schwefelverbindungen des Antimons angewandt und zu diesem Zwecke sind 4 Th. der Cyanverbindung auf 100 Th. der Schwefelverbindung empfohlen worden; bei einer gelinden Erwärmung der Mischung in einem Tiegel wird noch eine kurze Zeit metallisches Antimon erhalten, jedoch soll durch alleinige Anwendung von Cyankalium das Schwefelantimon nicht vollständig reducirt werden. Bessere Resultate soll man erzielen, wenn man Cyankalium noch gleichzeitig wasserfreies Blutlaugensalz anwendet. Ein Gemenge von 100 Th. Schwefelantimon, 200 Th. wasserfreiem gelben Blutlaugensalz mit 50 Th. gepulvertem, weißem Cyankalium bedeckt und geschmolzen liefert 72% Antimonmetall.

Obgleich den ausführlichen und genauen analytischen Methoden zur Bestimmung des Antimons oder zur Abscheidung aus seinen Verbindungen mit anderen Metallen d. h. aus seinen Erzen und Legirungen hier nur wenig Platz eingeräumt werden kann, und derartige Methoden eigentlich analytischen Werken anheim fallen, so mag doch wenigstens einiges Allgemeine hier erwähnt werden.

Im Allgemeinen bringt man das in einem Mineral enthaltene Antimon zur Bestimmung des Prozentgehalts in saure Lösung, als Chlorid oder Oxyd und fällt das Antimon durch Schwefelwasserstoffgas und Schwefelantimon. Eine solche Lösung, die man z. B. durch Behandeln des Antimons mittelst Salzsäure in der Wärme erhält, muß stark mit Wasser verdünnt sein, ehe die Fällung vorgenommen wird; da aber, wie wir wissen, durch Wasser eine weiße Fällung veranlaßt wird, so ist erforderlich, vor der Verdünnung der concentrirten salzsauren Lösung Weinsäure zuzusetzen, um dadurch die Fällung mittelst Wasser zu verhindern; denn eine durch Wasser schon bewirkte Fällung läßt sich weit schwerer durch Weinsäure beseitigen. Nachdem nun in die Lösung Schwefelwasserstoffgas geleitet worden ist, bis sich der Ueberschuß desselben durch den faulen Eiern ähnlichen Geruch zu erkennen giebt, läßt man das Ganze in gelinder Wärme so lange stehen, bis der Geruch fast vollständig verschwunden ist. Alsdann wird der Niederschlag von Schwefelantimon auf einem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen. Jedoch ist es meistens nicht rathsam, den Niederschlag als reines Dreifach-Schwefelantimon

zu bestimmen und aus dessen Gewichte den Gehalt an Antimon zu berechnen, da demselben leicht etwas Schwefel beigemengt sein kann. Es ist vielmehr zweckmäßiger, in einer abgewogenen Menge des Niederschlags die Menge des Schwefels zu bestimmen, um auf diese Weise die Zusammensetzung desselben zu ermitteln. Zu dem Ende hat man von dem mit dem Filter bei 100° getrockneten Niederschlage, so viel es geht, in ein Becherglas gebracht, chlorsaures Kali zugesetzt und nicht zu verdünnte Salzsäure aufgegossen. Man erwärmt nicht eher, als bis der Schwefel, wenn sich von diesem überhaupt etwas ausgeschieden hat, gelb geworden ist, dann fügt man Weinsäure hinzu, verdünnt mit Wasser, sammelt den ausgeschiedenen Schwefel und fällt aus der erhitzten Flüssigkeit durch Chlorbarium schwefelsauren Baryt, dessen Gehalt an Schwefel berechnet wird. Im Fall jedoch vor der Fällung zuviel Weinsteinsäure hinzugesetzt wurde, wird neben dem schwefelsauren Baryt auch weinsteinsaurer Baryt niedergeschlagen, welcher durch Waschen nicht entfernt werden kann, aber durch Glühen in kohlensauren Baryt verwandelt wird. Man muß daher den Niederschlag nach dem Glühen mit salzsäurehaltigem Wasser ausziehen. — Die auf die eine oder andere Weise gefundene Menge Schwefel, abgezogen von dem Gewichte des zur Oxydation verwandten Schwefelantimons ergiebt die Menge des Antimons. — Anstatt des chlorsauren Kalis und der Salzsäure kann man auch starke Salpetersäure zur Oxydation benutzen.

Zur Ermittelung der Zusammensetzung des durch Schweflwasserstoff erhaltenen Niederschlags kann man auch Wasserstoffgas anwenden, wenn man Schwefelantimon in diesem Gase erhitzt, wobei metallisches Antimon zurückbleibt, während Schwefelwasserstoffgas und je nach der Schweflungsstufe, auch Schwefel entweicht. Jedoch muß diese Methode sehr vorsichtig ausgeführt werden, da leicht etwas Antimon verdampft wird und ein wenig Schwefelantimon unzersetzt bleibt.

Da nun das Antimon aber mit andern Metallen und Metalloxyden in Verbindung vorkommt, so kommt es darauf an, um es aus seiner Lösung als Schwefelmetall fällen zu können, daß es von andern Körpern getrennt werde.

Von denjenigen Metallen, Basen und Säuren, welche aus der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden, so wie von den Alkalien und alkalischen Erden läßt es sich schon durch Schwefelwasserstoffgas trennen, nachdem man sich von der betreffenden Verbindung eine Lösung durch Salzsäure oder Königswasser dargestellt hat; jedoch hat man, je nach der Natur der begleitenden Substanzen, verschiedene Wege einzuschlagen. Weinsäure kann zur Verhinderung einer Fällung in der mit Wasser zu verdünnenden Lösung nur dann angewandt werden, wenn das Vorhandensein

dieser Säure der Bestimmung der übrigen Körper nicht hinderlich ist; z. B. bei der Gegenwart von Metallen, welche aus einer weinsäurehaltigen Lösung durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle gefällt werden, wie Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Zink kann Weinsäure angewandt werden.

Ist dann das Antimon durch Schwefelwasserstoffgas gefällt worden, so kann man jene Metalle durch Schwefelammonium fällen. Sind indessen Alkalien und alkalische Erden zugegen, so ist die Anwendung der Weinsäure nicht statthaft. In diesem Falle verdünnt man die Salzsäure mit Wasser so lange als keine Fällung erfolgt. Man leitet dann Schwefelwasserstoffgas in dieselbe und verdünnt sie in dem Maße, wie das Antimon als Schwefelantimon niederfällt, mit Wasser, um so eine vollständige Fällung zu erreichen. Die Trennung des Antimons von den Metallen, deren Schwefelmetalle in Schwefelammonium unlöslich sind, läßt sich leicht durch dieses Metall trennen. Solche Metalle sind Blei, Kupfer, Quecksilber, Blei. — Behandelt man daher den durch Schwefelwasserstoffgas bewirkten Niederschlag, mit Schwefelammonium, so wird sich das Schwefelantimon darin lösen und kann aus dieser Lösung durch Salzsäure oder Essigsäure gefällt werden. Auch kann man die durch Königswasser erhaltene Lösung mit Ammoniakflüssigkeit übersättigen, dann Schwefelammonium in hinreichender Menge zugeben und in gelinder Wärme digeriren. Nach dem Erkalten des Gefäßes verdünnt man den Inhalt mit Wasser, filtrirt und wäscht nun die ungelösten Schwefelmetalle mit Wasser aus, dem etwas Schwefelammonium zugesetzt worden. Das Filtrat wird dann ebenfalls mit Salzsäure oder Essigsäure versetzt, um das Schwefelantimon zu fällen, mit welchem man, wie oben angegeben, verfährt.

Hat man z. B. eine Antimonlegirung, von welcher man sich überzeugt hat, daß sie von Zinn frei ist, so wird eine abgewogene Menge des zu untersuchenden Metallgemisches mit Salpetersäure übergossen und gelinde erwärmt, bis alles Metallische verschwunden ist; denn Gold und Platin, welche sich in Salpetersäure nicht lösen, kommen in technischen Legirungen wohl selten vor. Nachdem nun der Ueberschuß der Salpetersäure durch Kochen möglichst verjagt worden ist, verdampft man bei gelinder Wärme bis zur Trockne, glüht in einem Porzellan- oder Platintiegel, übergießt die Masse mit stark verdünnter Salpetersäure, erwärmt gelinde und bringt sie auf ein abgewogenes Filter, wäscht mit Wasser aus, trocknet gehörig, bis nach verschiedenen Wägungen kein Gewichtsverlust mehr bemerkbar wird, und bestimmt so das Gewicht der weißen oxydirten Masse. 80,1% derselben betragen antimonsaures Antimonoxyd, aus welchem sich das Antimon berechnen läßt. Jedoch ist diese Methode, wenn auch für technische Zwecke wohl ausreichend, nicht sehr genau, da sich durch anhaltende Behandlung des Antimons mit Salpeter-

säure Antimonsäure bildet, die in Salpetersäure nicht so ganz unlöslich ist, und man überhaupt leicht ein Gemenge von antimonsaurem Antimonoxyd und Antimonsäure enthält.

Hat man es mit einer Legirung von Zinn und Antimon zu thun und sind etwa andere Metalle nur in unbedeutender Menge vorhanden, so daß sie als zufällige Beimengungen betrachtet werden können, und soll nun das Gewichtsverhältniß von Antimon und Zinn ermittelt werden, so löst man die Legirung in Salzsäure, unter allmäligem Zusatz von Salpetersäure; stellt man in die Lösung blankes Zinkblech, setzt das Ganze einer gelinden Wärme aus und tröpfelt nach und nach etwas Salzsäure hinzu. Das Antimon scheidet sich nun in metallischem Zustande in Form eines schwarzen Pulvers ab, welches man auf ein gewogenes Filter bringt, auswäscht, trocknet und wägt, bis es am Gewicht nichts mehr verliert. Der Unterschied des Gewichts der ganzen Legirung und das gefundene Antimon giebt den Zinngehalt. Ist diese ältere Methode für eine genaue Bestimmung auch nicht zu wählen, so dürfte sie für technische Zwecke ausreichen. Ungleich genauer ist indessen folgende Methode, durch deren Anwendung auch gleichzeitig die Trennung des Antimons von etwa vorhandenem Arsen bewerkstelligt werden könnte. Zur Ausführung derselben wird die gewonnene Legirung mittelst Salpetersäure oxydirt und die oxydirten Metalle werden, nachdem der Ueberschuß an Salpetersäure verjagt worden ist, mit der sechsfachen Menge Natronhydrat in einem Silbertiegel zusammengeschmolzen. Nach dem Erkalten wird die Masse mit verdünntem Weingeist übergossen, welcher antimonsaures Natron ungelöst läßt, während arsensaures und zinnsaures Natron gelöst werden; das ungelöste antimonsaure Natron wird bei gelinder Wärme getrocknet und gewogen.

Der Antimongehalt entspricht 64,5% des auf diese Weise erhaltenen Gewichts. — Oder man löst auch das antimonsaure Natron in einer Mischung von Weinsäure und Salzsäure, und fällt das Antimon als Schwefelantimon.

Die Zinn- und Arsen-haltige, weingeistige Lösung wird mit Salpetersäure im Ueberschuß versetzt, und zur Trockne verdampft. Beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser wird die Arsensäure gelöst und kann als arsensaure Ammoniak-Talkerde bestimmt werden. (Siehe Bestimmung des Arsens). Das als Zinnsäure zurückgebliebene Zinn wird ausgewaschen, getrocknet, gewogen und 78,4% des Gewichts werden als metallisches Zinn in Rechnung gebracht. — Für technische Zwecke ist diese Art der Bestimmung wohl ausreichend; genauer verfährt man sonst, wenn man die weingeistige Lösung von arsensaurem und zinnsaurem Natron mit Salzsäure übersättigt, wodurch arsensaures Zinnoxyd niedergeschlagen wird, welches man jedoch nicht abfiltrirt. Man fällt dann mit Schwefelwasserstoffgas, trocknet den

dadurch erhaltenen Niederschlag von Schwefelzinn und Schwefelarsen, setzt hiervon eine gewogene Menge einem Strom Schwefelwasserstoffgas, zur Trennung der beiden Schwefelmetalle aus, (siehe Arsen). Das Schwefelzinn wird dann durch Rösten in Zinnoxyd verwandelt. Das Schwefelarsen wird dann durch Salzsäure und chlorsaures Kali oxydirt und als arsensaure Talkerde bestimmt (siehe Arsen). — 44,4 % des Gewichts dieser Verbindung sind als Arsen in Rechnung zu bringen.

Befinden sich in einer Antimonlegirung neben Zinn, Blei und Wismuth, so kann das obige Verfahren mit Hülfe von Salpetersäure und Zinkblech nicht angewandt werden, weil diese Metalle auch durch metallisches Zink gefällt werden. Man behandelt daher mit Salpetersäure, sammelt den Niederschlag, wägt ab, und erfährt so das Gewicht der vermischten Sauerstoffverbindungen. Man löst eine andere Portion der Flüssigkeit und bestimmt das Zinn auf maßanalytischem Wege (siehe Zinn) und führt das gefundene Gewicht in die Rechnung ein, um das Gewicht des Antimons zu finden.

Gesetzt es seien z. B. in zwei gleichen Mengen einer Legirung gefunden 1,32 Grm. Gemisch von Zinnsäure und antimonsaurem Antimonoxyd und nach dem maßanalytischem Verfahren 0,84 metallisches Zinn. Dieß entspricht, weil 58 Zinn : 74 Zinnsäure $= 0,84 : X = \frac{0,84 \times 74}{58} = 1,07$. Man hat also 1,07 von 1,32 abzuziehen und erhält 0,25 antimonsaures Antimonoxyd, was 0,20 metallischem Antimon entspricht.

Eine weitere Ausführlichkeit ist in den Lehrbüchern der quantitativen Analyse zu suchen, welche hierdurch keineswegs entbehrlich gemacht werden sollen.

Verbindungen des Antimons mit Chlor und Schwefel.

Dreifach Chlorantimon (Antimonchlorür, Antimonchlorid, **Spießglanzbutter** $Sb\,Cl_3$ in 100 Th. 54,8 Antimon und 45,2 Chlor). — Die Spießglanzbutter stellt bei gewöhnlicher Temperatur, in wasserfreiem Zustande eine farblose durchscheinende krystallinische Masse von weicher butterartiger Consistenz dar, welche an der Luft Feuchtigkeit anzieht, weiße Nebel bildet, bis zu 72° erhitzt zu einer öligen Flüssigkeit schmilzt und bis 230° siedet, und höchst ätzend wirkt. Mit Wasser zusammengebracht, wird die Spießglanzbutter zersetzt, der Sauerstoff des Wassers verbindet sich mit einem Theil des Antimons und bildet Antimonoxyd; zu gleicher Zeit verbindet sich der Wasserstoff mit dem Chlor zu Salzsäure, welche einen Theil des Antimonoxyds aufgelöst enthält; der größte Theil des Antimonoxyds setzt sich aber in Gestalt eines weißen Niederschlags ab und reißt einen Theil

Antimonchlorid mit sich fort. Dieser Niederschlag ist das sogenannte Algarothpulver oder Antimonoxychlorid ($Sb\,Cl_3 + Sb\,O_3$), welches durch Weinsteinsäure gelöst wird.

Die Spießglanzbutter läßt sich durch trockne Destillation oder Sublimation eines Gemenges von 1 Th. fein gepulvertem metallischem Antimon und 3 Th. Quecksilbersublimat oder 3 Th. Schwefelantimon und 7 Th. Quecksilbersublimat in einer Retorte erhalten. Im ersten Falle bildet sich Dreifach-Chlorantimon und Calomel oder Einfach-Chlorquecksilber ($Sb + 6\,Hg\,Cl = Sb\,Cl_3 + 3\,Hg_2\,Cl$). Im zweiten Falle bleibt ein Rückstand von Schwefelquecksilber, während das Dreifach-Chlorantimon in die mit der Retorte verbundene kalte Vorlage übergeht. Ferner kann man die Verbindung auch durch Sublimation von 1 Th. schwefelsaurem Antimonoxyd mit 2 Th. Kochsalz darstellen; denn SbO_3, $3\,SO_3 + Na\,Cl$ liefern $Sb\,Cl_3 + 9\,NaO,\,SO_3$. Auch durch Auflösen von Schwefelantimon in Salzsäure zu 1 Pfd. in 4 Pfd. erhält man Spießglanzbutter in folgender Weise, indem man diese Lösung in einer Porzellanschale so weit verdunstet, bis sich der Beginn einer Krystallisation zeigt. Die concentrirte Flüssigkeit wird dann in eine Retorte gebracht und so lange destillirt, bis ein Tropfen davon auf einer kalten Oberfläche fest wird.

Zuerst gehen nämlich Wasser und Salzsäure über und zuletzt Spießglanzbutter. Es muß daher bei dem angegebenen Zeitpunkte die Retorte gewechselt und der übrig bleibende Theil der Fällung rein gesammelt werden. Die kräftige Spießglanzbutter, welche gewöhnlich nach der zuletzt angegebenen Bereitungsmethode dargestellt wird, ist eine Auflösung der Verbindung in Salzsäure von 1,34—35 spec. Gew., zu deren Darstellung auch vorgeschrieben wird: 1 Pfd. Schwefelantimon in 4 Pfd. Salzsäure so lange der Wärme auszusetzen, als noch Schwefelwasserstoffgas entweicht; alsdann die erkaltete Lösung zu filtriren und auf 1 Pfd. eindampfen, dann von einem Gemenge aus 18 Loth reiner Salzsäure von 1,12 spec. Gew. und $1^1/_2$ Pfd. Wasser soviel hinzugegeben, bis das angegebene spec. Gew. erreicht worden ist. —

Die Lösung stellt eine dickflüssige an der Luft rauchende höchst ätzende Flüssigkeit dar.

Was die Verunreinigungen anbetrifft, so giebt sich ein Gehalt an Eisenchlorid durch die blaue Färbung zu erkennen, welche Blutlaugensalz hervorbringt, nachdem man durch Wasser den größten Theil des Antimonchlorids zersetzt hat. Entsteht durch Vermischen der Verbindung mit mehr, als dem gleichen Volumen Weingeist eine Trübung oder Fällung, so rührt diese gewöhnlich von Chlorblei her. Ferner ist auch auf Arsen und Kupfer zu prüfen.

Anwendung.

Die Spießglanzbutter wird in Lösung als Aetzmittel in der Heilkunde angewendet, dient zur Bereitung des Antimonoxyds und zum Bronziren von Eisenwaaren, namentlich Gewehrläufen, um diesen eine gelbe Farbe zu ertheilen, weshalb man die Verbindung auch wohl Bronzesalz nennt. Für diesen letzteren Zweck wird die Lösung mit Baumöl gemischt und auf das schwach erwärmte Eisen gerieben, welches man dann der Luft aussetzt, bis die gewünschte Farbe erzielt ist. Mitunter setzt man auch, um die Wirkung zu beschleunigen, Salpetersäure hinzu. Sobald dann bronzirt worden ist, wird die Oberfläche des Eisens mit einem Polirer, oder mit Wachs, oder mittelst eines aus 2 Loth Schellack und 3 Quentchen Drachenblut in 2 Quart Weingeist aufgelöst bestehenden Firnisses polirt. — Die Bronzefarbe wird durch Eisenoxyd veranlaßt. —

Dreifach-Schwefelantimon (graues Spießglanzerz, Schwefelantimon, Antimonsulfür, Antimonsulfid SbS_3; in 100 Th. 72,9 Antimon und 27,1 Schwefel) findet sich in der Natur als Grauspießglanzerz (siehe oben). Der wesentlichste Nutzen so wie die hauptsächlichsten Charaktere dieser reichsten Quelle des Antimons sind bereits erwähnt worden; es bleibt daher nur noch übrig, einige Worte über die Gewinnung dieser reinen Schwefelverbindung anzuführen. Durch Aussaigern des natürlichen Grauspießglanzerzes erhält man, wie erwähnt, das krystallisirte rohe Schwefelantimon, welches jedoch selbst bei einer sorgfältigen Saigerung verschiedener Mengen von Schwefeleisen, Blei, Kupfer und Arsen enthält. Auf trocknem Wege kann man die Verbindung durch Zusammenschmelzen von 13 Th. Antimon und 5 Th. Schwefelblumen in einem Tiegel erhalten, indem man die Mischung in denselben nach und nach einträgt. Nachdem alsdann die ganze Masse geschmolzen ist, wird der Tiegel vom Feuer genommen, und umgekehrt, damit die ganze Masse herausfließen kann. — Die etwa unzersetzten Antheile des Schwefels lassen sich leicht entfernen. — Das so dargestellte Schwefelantimon ist eine graue krystallinische Masse. Rothes Schwefelantimon erhält man auf nassem Wege durch Fällung eines Antimonoxydsalzes, mittelst Schwefelwasserstoff, oder durch Zersetzen der Lösung einer Verbindung von Schwefelnatrium mit Schwefelantimon, mittelst Schwefelsäure, wo sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung schwefelsaures Natron bildet, während Schwefelantimon zu Boden fällt.

Erhitzt man das gepulverte natürliche Grauspießglanzerz und bringt das Pulver in Wasser, so ändert es seine grauschwarze Farbe in eine rothe um, und geht in amorphes Schwefelantimon von brauner oder braunrother Farbe über, dessen Wasser schon unter 100° entweicht und dessen Hydrat orangefarben ist.

Das auf trockenem Wege dargestellte Schwefelantimon besitzt eine stahlgraue Farbe, metallähnlichen Glanz, krystallinische Textur, ist spröde, ertheilt dem Papier einen röthlich-schwarzen Strich, ist leicht schmelzbar, aber weniger leicht, als das Metall.

Durch Wasserstoffgas wird es in der Rothglühhitze vollständig entschwefelt, indem Schwefelwasserstoffgas entweicht und metallisches Antimon zurückbleibt.

Auch durch Schmelzen mit vielen Metallen, namentlich mit Eisen, wird dem Schwefelantimon der Schwefel entzogen; durch Kohle wird es in der Weißglühhitze reducirt. Starke Salzsäure bildet mit demselben, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, Antimonchlorid. Salpetersäure wirkt heftig darauf ein, es entsteht Oxyd und der Schwefel wird theilweise zu Schwefelsäure oxydirt. Mit Antimonoxyd schmilzt es, ohne Zersetzung zu erleiden, zusammen.

Prüfung der Reinheit.

Um das im Handel vorkommende rohe Schwefelantimon, welches gewöhnlich fremde Metalle, wie Eisen, Blei, Kupfer und Arsen enthält, zu prüfen, löst man es in fein gepulvertem Zustande in Salzsäure auf.

Beim Erkalten der Auflösung werden sich Krystalle von Chlorblei abscheiden, wenn der Bleigehalt nicht unbeträchtlich war, oder es fällt dieselbe Verbindung beim Vermischen mit Weingeist nieder. Hat man die Auflösung durch Verdampfen von freier Salzsäure und Weingeist befreit, so trennt man den größten Theil des Antimons durch Wasser, wonach dann die überstehende Flüssigkeit, neben etwas Chlorantimon, Eisen, Kupfer und Arsen als Chlorverbindungen enthalten wird. Eisen entdeckt man durch Blutlaugensalz, Kupfer durch Ammoniakflüssigkeit, sobald größere Mengen des Metalls vorhanden sind. Wird die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert, so zeigt Blutlaugensalz durch eine rothbraune Färbung oder Fällung geringe Mengen von Kupfer an. Die Prüfung auf Blei allein kann mittelst Erhitzen mit Salmiak ausgeführt werden, wobei Chlorblei zurückbleibt. Um Arsen nachzuweisen, kann man das Schwefelantimon mit Natronsalpeter und kohlensaurem Natron verpuffen, wodurch arsensaures Natron neben anderen Natronsalzen gebildet wird. Behandelt man nun die Masse mit Wasser, so bekommt man das arsensaure Natron in Lösung und kann diese, nachdem durch Verdampfen mit Schwefelsäure die Salpetersäure und salpetrige Säure ausgetrieben sind, der gewöhnlichen Arsenprobe in einem Wasserstoffgas-Apparate unterwerfen.

Die Anwendung des Schwefelantimons bezieht sich auf die

Darstellung der verschiedenen Antimonverbindungen und des Antimonmetalls. Außerdem wird es in der Heilkunde und in der Feuerwerkskunst zu weißen Lichtern und Raketen benutzt. In der Kattundruckerei dient es statt des Schwefelarseniks als Reductionsmittel des Indigos, endlich wird als Zusatz bei der Anfertigung von Bleistiften und Reibzündhölzchen verwendet.

Mineralkermes. Unter diesem Namen wurde früher in der Heilkunde eine Antimonverbindung sehr geschätzt; dieselbe ist jedoch nicht immer von gleicher Zusammensetzung, besteht aber meistens aus einem Gemenge von rothem Schwefelantimon mit Antimonoxyd, welches gewöhnlich noch ein Alkali enthält. Läßt man Auflösungen von Alkalien oder kohlensauren Alkalien auf graues Dreifach-Schwefelantimon einwirken, so bildet sich ein Schwefelalkalimetall und Antimonoxyd; denn 3 KO (Kalilauge) und $Sb\,S_3$ geben 3 KS und SbO_3. Versetzt man nun diese Auflösung von 3 M.-G. Schwefelkalium mit 1 M.-G. Antimonoxyd, mit einer Säure, so bildet sich, ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff, Kermes, welcher sich als braunrothes Pulver abscheidet. $3\,KS + SbO_3$ liefern $3\,KO + Sb\,S_3$. — Kocht man ferner fein gepulvertes Schwefelantimon zwei Stunden lang mit einer Auflösung von 1 Th. kohlensaurem Kali in 8 Th. Wasser, und filtrirt die Flüssigkeit siedendheiß in einem etwas erwärmten Gefäß, so scheidet sich beim Erkalten der Kermes ebenfals als rothbraunes Pulver ab. Werden 4 Loth geschlämmtes Schwefelantimon zwei Stunden lang mit einer Auflösung von $1^1/_2$ Pfd. kohlensaurem Natron in 20 Pfd. Wasser unter Erhitzung des verdampfenden Wassers gekocht und wird die entstandene Lösung sogleich in ein Gefäß mit heißem Wasser filtrirt, so wird ebenfalls braunrother Kermes sich abscheiden, der zu sammeln und im Dunkeln zu trocknen ist.

Auf trocknem Wege erhält man den Kermes durch Zusammenschmelzen von grauem Schwefelantimon mit kohlensaurem Natron und Eintragen der geschmolzenen Masse in eine kochende Lösung von kohlensaurem Natron, und Filtriren der heißen Flüssigkeit. Für die Gewinnung von oxydhaltigem Kermes kann man 6 Theile getrocknetes und gepulvertes kohlensaures Natron, 5 Th. gepulverten Schwefel mit einander innig gemengt in einem irdenen Schmelztiegel schmelzen. Sobald die Masse sich dann nicht mehr aufbläht, gießt man dieselbe in einen gußeisernen Kessel aus.

Die erstarrte, braune Masse wird nach dem Erkalten gepulvert, und dann in dem Kessel mit Wasser gekocht. Zur Darstellung von oxydfreiem Kermes kann man auch getrocknetes und gepulvertes Glaubersalz, 6 Th. gepulvertes Schwefelantimon und 3 Th. gepulverte Kohle schmelzen und die geschmolzene Masse mit Wasser kochen.

Der Kermes ist entweder nur amorphes Dreifach-Schwefelantimon ($Sb\,S_3$) begleitet von etwas unlöslichem Dreifach-Schwefelantimon-Schwefelnatrium,

oder derselbe enthält gleichzeitig Antimonoxyd in wechselnden Verhältnissen. Nach Rose's Untersuchung wurden in einem Kermes, welcher durch Kochen von Schwefelantimon in kohlensaurem Alkali erhalten worden war, 69,00 Antimon, 2,25 Kalium, 28,41 Schwefel, 0,34 Verlust gefunden.

Die Anwendung ist bereits erwähnt worden.

Goldschwefel (Fünffach=Schwefelantimon, Antimonpersulfid $Sb\,S_5$ in 100 Th. 61,8 Antimon und 38,2 Schwefel). Diese Verbindung stellt ein geruch= und geschmackloses in Wasser und Alkohol unlösliches dunkel=orangefarbenes Pulver dar, welches sich in Salzsäure in der Wärme mit Hinterlassung von Schwefel, in siedender Kalilauge auflöst und durch Erhitzen Schwefel verliert. Sie läßt sich nach verschiedenen Vorschriften erhalten. Am bequemsten stellt man sie dar, indem 8 Th. trocknes, schwefelsaures Natron, 4 Th. Schwefelantimon und 2 Th. Kohle in einem bedeckten Tiegel bis zur vollständigen Reduction des schwefelsauren Salzes schmelzt, wobei durch Einwirkung der Kohle auf das schwefelsaure Natron, Schwefelnatrium entsteht, während Kohlenoxydgas entweicht. Das gebildete Schwefel=Natrium verbindet sich mit dem Schwefelantimon zu einem Doppelsalze: Schwefelantimon=Schwefelnatrium ($Na\,SO_3 + C + Sb\,S_3 = Sb\,S_3, NaS + CO$). Kocht man diese geschmolzene Masse nun mit 1 Th. oder besser (auf 8 Th. Glaubersalz) mit $6^1/_2$ Th. Schwefel, so wird die Verbindung von Schwefelantimon und Schwefelnatrium durch Aufnahme von Schwefel in antimonschwefliges Schwefelnatrium oder Antimonpersulfid=Natrium oder das sogenannte Schlippe'sche Salz verwandelt, welches der Zusammensetzung: $3\,NaS, Sb\,S_5 + 18\,HO$ entspricht; in 100 Th. 24,10 Schwefelnatrium, 42,79 Fünffach=Schwefelnatrium und 53,11 Wasser enthält, und in großen farblosen Krystallen anschießt. Setzt man nun zu der Lösung dieses Salzes z. B. Salzsäure, so entweicht Schwefelwasserstoff; es bildet sich Chlornatrium, welches aufgelöst bleibt und Goldschwefel scheidet sich aus dem $3\,Na\,S, Sb\,S_5 + 3\,Cl\,H = 3\,SH + 3\,Na\,Cl + Sb\,S_5$.

Eine andere anzuführende Bereitungsmethode, wonach sehr häufig der im Handel vorkommende Goldschwefel dargestellt wird, ist die aus dem Schwefelantimon=Schwefelcalcium. Für diesen Zweck werden z. B. 3 Th. Kalkhydrat, 2 Th. gepulvertes Schwefelantimon und $1^1/_2$ Th. gepulverter Schwefel mit 24 Th. Wasser in einem gußeisernen Kessel, welcher um $^2/_3$ davon angefüllt wird, unter beständigem Umrühren zum Kochen gebracht. Sobald die Flüssigkeit eine dunkelgelbe Farbe angenommen hat; ist das Kochen noch $^1/_4$ Stunde fortzusetzen und dann zu filtriren. Der von der Lauge möglichst befreite Brei wird abermals unter beständigem Umrühren mit 24 Th. Wasser erhitzt und zu dem Vorigen filtrirt. Nach vollständigem Erkalten wird die klare Lauge noch mit 40 — 60 Theilen Wasser verdünnt,

und mit Salzsäure von 1,130 spec. Gew., mit dem doppelten Gewicht Wasser verdünnt, gefällt.

Beim Kochen von Kalk, Schwefelantimon und überschüssigem Schwefel mit Wasser giebt ein Theil Kalk seinen Sauerstoff an einen Theil Schwefel zur Bildung von unterschwefliger Säure ab, mit welcher sich der übrige Kalk zu leichtlöslichem, unterschwefligsaurem Kalk ($CaO + 2SO_2$) verbindet. Das hierdurch entstandene Calcium nimmt 1 M.-G. Schwefel auf, und das Schwefelantimon verwandelt sich in Fünffach-Schwefelantimon zu einem leicht löslichen Schwefelsalze. Dieses wird durch Salzsäure zerlegt, indem sich der Wasserstoff derselben mit dem Schwefel des Schwefelcalciums zu Schwefelwasserstoff vereinigt, während das Chlor mit dem Calcium leicht lösliches Chlornatrium bildet und Fünffach-Schwefelantimon oder Goldschwefel sich abscheidet.

Prüfung.

Der Goldschwefel muß ein zartes, gesättigt orangefarbenes, geruch- und geschmackloses Pulver darstellen, welches sich an der Luft nicht verändert, aber der Einwirkung von Luft und Licht zugleich ausgesetzt, allmählig etwas blasser wird. Wasser darf demselben keine oder doch nur in unbedeutenden Mengen Salze entziehen. Der wässerige Auszug wird daher durch Chlorbarium und salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt (Schwefelsaure Salze, Chlorverbindungen), sondern höchstens getrübt werden. Auf Kalk prüft man mit oxalsaurem Ammoniak, auf Talkerde, nach Abscheidung des Kalis mit phosphorsaurem Ammoniak. In Ammoniakflüssigkeit muß er sich, nachdem er zuvor mit Wasser angerieben ist, vollständig auflösen. Bleibt aber ein gelber Rückstand, so war freier Schwefel, ein braunes Dreifach-Schwefelantimon) beigemengt. Mit Salzsäure gekocht darf der Goldschwefel weder Arsen, Blei noch Kupfer abgeben, worauf wie beim Schwefelantimon angegeben zu prüfen ist.

Die Anwendung bezieht sich vorzugsweise auf die Heilkunde.

Spießglanzsafran findet sich in der Natur krystallisirt als Rothspießglanzerz ($SbO_3 + 2SbS_3$) vor. Wird Spießglanzglas mit Weinsäure und Wasser gekocht so bildet sich Brechweinstein weinsaures Antimonoxyd-Kali (siehe organische Chemie) während Spießglanzsaffran als bestimmte Verbindung zurückbleibt. — Diese Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon wird wie die folgende in der Thierheilkunde angewendet.

Spießglanz- oder Antimonleber stellt ein schmutzig-braunes Pulver dar, welches durch ein vollständiges Rösten des grauen Schwefelantimons und Schmelzen des Productes, oder durch Zusammenschmelzen von Schwefelantimon mit Salpeter erhalten wird. Ist eine Verbindung von Antimonoxyd, Schwefelantimon, Schwefel-

kalium, schwefelsaurem Kali und auch wohl von freiem Kali, je nach der Bereitungsmethode.

Antimon=Zinnober ist eine rothe Abänderung des Schwefelantimons, welche dem Rothspießglanzerz ähnlich zusammengesetzt ist. Derselbe kann durch Kochen von Spießglanzbutter (Antimonchlorid) mit Brechweinstein. — Ein anderes Verfahren ist unterschwefligsaures Natron, Spießglanzbutter und Wasser, (ersteres im Ueberschuß) auf einander wirken zu lassen, wodurch ein carminrother sammetartiger Niederschlag in der Kälte langsam beim Erhitzen bis zum Sieden rasch gebildet wird. Diese Verbindung soll aus Spießglanzoxyd bestehen, durch Luft und Licht nicht verändert werden und in Salzsäure löslich sein. Aehnlich dieser Methode ist folgende. In eine Schüssel von Steinzeug werden 4 Liter Spießglanzbutter=Lösung mit Wasser zu 25° B. verdünnt, gefüllt und 6 Liter Wasser nebst 10 Liter einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron (von 25° B.) hinzugegossen, wodurch die durch Wasser entstandene Trübung beseitigt wird. — Erwärmt man die Flüssigkeit in einem kochenden Wasserbade so erzeugt sich bei 30° ein orangerother Niederschlag, welcher seine Nüance bei 55° erreicht hat. Man entfernt dann die Schale aus dem Wasserbade und läßt den Niederschlag sich absetzen; gießt die Mutterlage ab und wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, welches $^1/_{15}$ Salzsäure enthält; zu den spätern Waschungen verwendet man gewöhnliches Wasser und trocknet zuletzt den Niederschlag, welcher in feuchtem Zustande glänzend=roth aussieht, durch das Trocknen aber eine etwas stumpfere Farbe annimmt. — Der so gewonnene Antimonzinnober soll nun als reine Abänderung des Schwefelantimons zu betrachten sein. — Sehr schön carmoisinroth soll man diese Malerfarbe darstellen können, wenn man in einer Porzellanschale zu 1 Gewichtstheil Spießglanzbutter, (wie sie in den Apotheken vorräthig ist) von 1,35 spec. Gewicht eine Auflösung von unterschwefligsaurem Natron ($1^1/_2$ Th. des Natronsalzes und 3 Th. Wasser) hinzufügt und unter Umrühren langsam erhitzt, bis sich nichts mehr abscheiden will. Die so erhaltene Schwefelantimonverbindung soll zuerst mit ganz verdünnter Essigsäure und schließlich mit Wasser gehörig ausgesüßt werden, auch muß man Sorge tragen, daß vor dem Aussüßen die Mutterlauge gehörig abtröpfelt. Werden diese Vorsichtsmaßregeln nicht befolgt, so hat man leicht eine Verunreinigung mit Algarothpulver zu befürchten.

Der Antimonzinnober wird durch eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron nicht verändert, damit behandelt soll sogar die Schönheit der Farbe noch erhöht werden durch Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron verwandelt er sich in Kermes, durch Salzsäure und Salpetersäure wird er zersetzt. In Aetzammoniak ist er nicht vollständig löslich, während er in der Wärme von Kali und Natronlauge gelöst wird.

Anwendung.

Der Antimonzinnober kann als Malerfarbe in der Oel-, Leim- und Wassermalerei angewendet werden. Seine Lösung in Kali und Natron glaubt man mit Vortheil zur Schwärzung von plattirten kupfernen Gegenständen benutzen zu können.

Antimonoxyd- und antimonsaure Salze.

Schwefelsaures Antimonoxyd. Eine weiße Salzmasse, welche durch Behandlung von Antimonoxyd mit rauchendem Vitriolöl erhalten wird, die sich, nachdem sie 6 Monate lang auf gebranntem Thon gelegen hat $=$ $SbO_3\ SO_3$ zusammengesetzt zeigt, durch Behandlung von Algarothpulver mit heißem Schwefelsäurehydrat nadelförmige Krystalle, welche aus $Sb\ O_3$, $4\ SO_3$ zusammengesetzt sind.

Behandelt man diese Salze mit heißem Wasser, so entsteht ein basisches Salz, $2\ SbO_3$, SO_3. Das schwefelsaure Antimonoxyd dient zur Darstellung des Antimonoxyds und zu der der Spießglanzbutter, des Brechweinsteins ꝛc.

Antimonsaures Kali ($KO\ SbO_5$) wird erhalten, indem man gepulvertes Antimonmetall mit 3—4 Th. oder auch 9 Th. Salpeter in einen rothglühenden Tiegel einträgt und das Gemenge darin verpuffen läßt. Die Masse wird dann erst mit kaltem Wasser ausgelaugt und mit Wasser gekocht. Das Salz bildet kleine, in kaltem Wasser sehr langsam, in kochendem Wasser schneller lösliche Krystallkörner. Durch Abdampfen der Lösung erhält man ein wasserhaltiges gummiähnliches Salz. Dieses Salz, früher schweißtreibendes Spießglanz genannt, wird in der Porzellanmalerei zur Erzeugung von Gelb benutzt. Außerdem dient die Lösung desselben als Erkennungsmittel für Natron (siehe Natron), indem eine Lösung desselben in Natronsalzlösung eine Fällung von antimonsaurem Natron erzeugt. — Die Lösung bereitet man sich für diesen Zweck, indem man das auf obige Weise erhaltene Salz nach dem Auswaschen mit Wasser kocht, oder indem man 5 Th. des Salzes mit 2 Th. kohlensaurem Kali eine halbe Stunde lang der Rothglühhitze aussetzt und die zerriebene Masse mit 20 Th. Wasser einer gebundenen Wärme aussetzt.

Antimonsaures Bleioxyd ($PbO\ Sb\ O_5$) wird durch Wechselzersetzung des antimonsauren Kalis oder Natrons mit einem Bleioxydsalze als weißer käsiger Niederschlag erhalten, welcher beim Erhitzen unter Wasserverlust eine gelbe Farbe annimmt. Es ist der Hauptbestandtheil des Neapelgelb's.

Neapelgelb. Diese gelbe Farbe wird erhalten, wenn man 1 Th. Brechweinstein (weinsaures Antimonoxyd-Kali) 2 Th. salpetersaures Blei-

oxyd und 4 Th. Kochsalz, sämmtlich möglichst rein mit einander mengt und das Gemenge in einem hessischen Tiegel zwei Stunden lang einer mäßigen Rothglühhitze aussetzt, so daß es schmilzt. Nach dem Erkalten bringt man die geschmolzene Masse in Wasser, wo sie zu einem feinen Pulver zerfällt, während Kochsalz sich auflöst. Das zurückbleibende Pulver (Neapelgelb) hat je nach der Temperatur, welche angewandt wurde, einen verschiedenen Farbenton, immer aber eine schöne gelbe Farbe, wenn die Hitze nicht zu stark war.

Auch hat man zur Erzeugung dieser Farbe ein Gemenge von 3 Th. calcinirtem Spießglanz mit 2 Th. Mennige und 1 Th. Zinkoxyd zusammengeschmolzen.

Die Anwendung des Neapelgelbs bezieht sich auf Oel-, Porzellan- und Steingutmalerei. — Für Schmelzfarben wird es, um es heller zu machen, mit Bleiglanz zusammengeschmolzen.

Basisch-antimonsaures Bleioxyd ($3\,PbO, SbO_5 + 4\,HO$) von schwefelgelber Farbe soll in der Natur als Mineral vorkommen (in den Gruben von Nertschink.)

Arsenik (Arsen).

Das Arsen findet sich in der Natur entweder gediegen, oder mit Schwefel oder Schwefelmetallen verbunden, die Oxydationsstufen sind seltener verbreitet. Nicht allein aber im Mineralreiche, sondern auch im Pflanzenreiche soll Arsenik vorkommen. Die hierzu erwähnenden wichtigsten Arsenerze sind folgende: Gediegen-Arsenik, Operment oder gelber Schwefelarsenik, Realgar oder rother Schwefelarsenik, Arsenikeisen, Arsenikkies, Arsenikblüthe, arseniksaurer Kalk oder Pharmakolith. Außerdem ist jedoch das Arsenik der Begleiter vieler anderer Erze.

Gediegen-Arsenik (Fliegenstein, findet sich mit der Grundgestalt des Rhomboëders von zinnweißer, blei- und schwarzgrauer Farbe, schalig, krummblättrig, bisweilen strahlig, einem spec. Gew. von 5,7 — 5,9 entsprechend, theils krystallinisch, theils gestreckt, kuglig, traubig, tropfsteinartig, glockenförmig, derb eingesprengt auf Gängen des Ur- und Uebergangsgebirges mit Silber-, Blei-, Kobalt- und Antimonerzen zu Richelsdorf in Hessen, Freiberg, Schönberg in Sachsen, Saalfeld in Thüringen, Andreasberg am Harz, in Böhmen, Steyermark, ꝛc. Zusammensetzung des Gediegen-Arseniks vom Joachimsthal = 96 — 97 Arsenik 3 — 2 Spießglanz, Eisenoxyd und Wasser, in reinem Zustande = As.

Operment (gelber Schwefelarsenik, gelbes Rauschgelb) citronengelb ins Honiggelbe, Grünliche und Grauliche, andererseits ins Pomeranzengelbe und Röthliche; findet sich mit der Grundform der geraden rhombischen

Säule, angeflogen, eingesprengt und derb in krystallinischen blätterigen Massen in Ur- und Flötzgebirgen, zu Andreasberg am Harze, in Tyrol, Siebenbürgen, Türkei, am Vesuv und Aetna. Zusammensetzung: 62 Arsenik und 38 Schwefel = $As\ S_3$ (Anwendung siehe unter „Schwefelarsen und Arsenverbindungen.")

Realgar (rothes Rauschgelb, Sandarach, rother Schwefelarsenik) findet sich mit der Grundform der schiefen rhombischen Säule und deren Abänderungen häufig in nadel- und haarförmigen Krystallen, bisweilen derb angeflogen, eingesprengt, von morgenrother Farbe 3,5—3,6 spec. Gew. auf Gängen des Ur- und Uebergangebirges, im Erzgebirge, in Tyrol, Andreasberg, Böhmen, Ungarn &c., auch in den Laven des Vesuvs und Aetna. Zusammensetzung: 69 Arsenik und 31 Schwefel AsS_2.

(Anwendung siehe bei der künstlichen Verbindung.)

Arsenikeisen silberweiß, seltener eisengrau von 7,2—7,3 spec. Gew. findet sich mit der Grundform des geraden, rhombischen Prismas, auch strahlig, körnig, derb, meistens in Serpentin bei Reichenstein, Schladming in Steyermark, Fossum in Norwegen.

Arsenikkies (Mißpickel) silberweiß ins Stahlgraue und Gelbliche, selten bunt angelaufen von 5,5—6,2 spec. Gew. findet sich mit der Grundgestalt der geraden rhombischen Säule, deren Abänderungen auch eingesprengt und derb in dichten Massen, in Gängen und Lagern des Ur- und Uebergangsgebirges bei Freiberg in Sachsen, Andreasberg am Harz, Schladming, Mähren, Böhmen &c.

Silberhaltiger Arsenikkies findet sich zu Bräunsdorf in Sachsen. Zusammensetzung: 42,88 Arsenik, 21,08 Schwefel, 36,04 Eisen = $Fe\ S_2 + Fe\ As_2$. Der Arsenikkies dient hauptsächlich zur Darstellung des Arsenikmetalls, des weißen Arseniks und Realgars.

Arsenikblüthe (natürliche arsenige Säure) Milch- bis graulichweiß, 3,6—3,7 spec. Gew. mit der Grundform des regelmäßigen Oktaëders meistens in nadel- und haarförmigen Gestalten oder keilförmigen Krystallen, büschelförmig, tropfsteinartig, blätterig-strahlig; findet sich in Begleitung anderer Arsenikerze bei Andreasberg, Marienkirch im Elsaß, Biber im Hanauischen, Kapnik in Ungarn &c. Zusammensetzung: 76 Arsenik und 24 Sauerstoff.

Arseniksaurer Kalk (Pharmakolith). Weiß ins Grauliche und Röthliche mitunter pfirsichblutroth und grünlich perlmutter-glasglänzend von 2,4—2,6 spec. Gew. mit der Grundform der schiefen rhombischen Säule, meistens in nadel- und haarförmigen Krystallen, büschel- und sternförmig verbunden, auch traubig und als windenartiger oder pulverförmiger Ueberzug als neueres Erzeugniß mit Arsenik- und Kobalterzen in Klüften und

Drusenhöhlen am Schwarzwald, Hessen, Andreasberg, am Thüringerwalde ꝛc. Zusammensetzung: 50,54 Arseniksäure, 25,00 Kalk und 24,46 Wasser.

Ferner findet sich das Arsen z. B. im Arsenglanz (97 Arsen, 3 Wismuth), im Speiskobalt, Wismuthkobalterz (77,96 Arsenik, 9,88 Kobalt, 1,76 Eisen, 3,88 Wismuth, 1,30 Kupfer, 1,10 Nickel und 1,01 Schwefel), Kupfernickel, Wismuthkies (71,30 Arsenik, 28,14 Schwefel, Nickel-Arsenikkies, Linsenkupfer, Liockernit, Kupferschaum ꝛc. Das reine metallische Arsenik besitzt eine bläulich weiße Farbe und eine krystallinische Textur und ist der flüchtigste sämmtlicher metallischen Elementarstoffe; ist sehr spröde, so daß es sich in einer Weise leicht zu einem Pulver zerreiben läßt. An der Luft verliert es sehr bald seinen Glanz; es verflüchtigt sich vor dem Schmelzen schon bei 180°. Wird es in Berührung mit der Luft einer mäßigen Wärme ausgesetzt, so verflüchtigt es sich und setzt sich als weißes Pulver ab (weißer Arsenik) und giebt zugleich einen sehr characteristischen knoblauchartigen Geruch zu erkennen, und bei verstärkter Wärme verbrennt es mit blasblauer Farbe unter Erzeugung von arseniger Säure (weißer Arsenik). Es löst sich in Salpetersäure und Königswasser. Das spec. Gew. eines metallischen Arseniks entspricht 5,96 und das seines Dampfes 1,0362.

Im Kleinen kann man sich das metallische Arsen leicht darstellen, wenn man 1 Th. arseniger Säure mit 3 Th. schwarzem Fluß (1 Th. Salpeter und 2 Th. Weinstein) in einem Schmelztiegel einer mäßigen Wärme aussetzt, überdeckt man dann den Tiegel mit einem andern Tiegel umgekehrt, gleich einem Hute, so wird, wenn man diesen Tiegel möglichst kalt hält, das metallische Arsen sich in demselben sublimiren. — Statt des schwarzen Flusses kann auch Kohle oder Oel gewonnen werden.

Fabrikmäßig stellt man das metallische Arsen dar, indem man Gediegen-Arsenik oder Arsenik-Eisen der Sublimation in thönernen Retorten unterwirft, welche mit Vorlagen versehen sind, in deren Halse zusammengerolltes Eisenblech sich befindet, um den ganzen oder größeren Theil des Sublimats zu sammeln. Mehrere andere Methoden stimmen mit dem erwähnten Reductionsprozeß, der arsenigen Säure überein, nur ist das im Großen gewonnene Product immer unrein.

Die Anwendung des metallischen Arseniks in der Technik ist sehr beschränkt. Es wird bei der Fabrikation von Schrot und zur Darstellung von Weißfeuer benutzt, auch wendet man es als Fliegengift an.

Mit andern Metallen legirt macht es dieselben spröde; die schwer schmelzbaren werden dadurch leichter schmelzbar. Es läßt sich aus den Legirungen durch Rösten nun vollständig abscheiden, weshalb er ein unangenehmer Begleiter der Metalle ist. Mit Eisen scheint es sich in allen Verhältnissen zu verbinden; ist demselben viel beigemengt, so nimmt es ersterem

seine magnetischen Eigenschaften. Ein Zusatz von Arsen beim Frischen des Eisens soll einen außerordentlichen Rohgang bewirken, so daß die Arbeit vielmehr Zeit erfordert und einen bedeutenden Eisenverlust mit sich führt. Ein solches Eisen ist bedeutend härter und verhält sich beim Schmieden stahlartig. Mit Blei legirt es sich sehr leicht zu einer dunkel gefärbten, blätterigen, spröden Legirung, welche etwa $^1/_6$ Arsen enthält. 98 Blei und 2 Arsen liefern eine Legirung für die Schrotfabrication. Mit Zinn und Wismuth legirt es sich sehr leicht. Mit Kupfer zu gleichen Theilen unter einer Decke von Glas oder Kochsalz zusammengeschmolzen, — wobei natürlich ein Theil des Arsens sich verflüchtigt, — liefert es das sogenannte Weißkupfer, welches früher zu Schnallen, Leuchtern ꝛc. angewandt wurde, aber jetzt durch das Neusilber ganz verdrängt worden ist. — Mit Kupfer (348), Zinn (165), Zink (12) liefern 10,3 Arsen ein Spiegelmetall. Gold und Silber werden durch einen Arsengehalt spröde.

Verbindungen des Arseniks mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Das Arsenik verbindet sich mit dem Sauerstoff in drei Verhältnissen, zu Arsenikunteroxyd, arseniger Säure und Arseniksäure (Arsensäure).

Arsenunteroxyd ist die grauschwarze Masse, mit welcher das natürliche Arsen der Luft ausgesetzt, überzogen wird. Dieser Körper, dessen Zusammensetzung noch nicht genau bekannt ist und welcher von einigen Chemikern für ein Gemenge von arseniger Säure mit Arsenik gehalten wird, läßt sich erhalten, wenn man fein gepulvertes Arsen unter eine feuchte Glocke bringt und die Luft unter derselben von Zeit zu Zeit erneuert.

Arsenige Säure (Giftmehl, weißer Arsenik, Rattengift, $As\,O_3$; in 100 Th. 75,75 Arsen, 24,25 Sauerstoff. Sie findet sich in der Natur als Arsenikblüthe (siehe Arsenerze) und tritt überhaupt in zwei verschiedenen Zuständen auf. Frisch sublimirt erscheint sie als eine farblose, glasähnliche Masse von muschligem Bruch und 3,7 spec. Gew. An der Luft geht diese glasähnliche Säure in eine feste weiße, undurchsichtig porzellanartige Masse über, welche einem spec. Gew. von 3,63 entspricht. — Die Säure besitzt einen scharfen metallischen, hintennach süßlichen Geschmack, ist aber geruchlos. Durch die Hitze wird sie in grauweiße Dämpfe verwandelt, (welche nicht knoblauchartig riechen), läßt sich sublimiren, und das Sublimat erscheint als ein weißes Pulver, welches bei starkem Erhitzen zu der glasartigen arsenigen Säure schmilzt.

Beim Rösten arseniger Erze wird sie zuweilen in Prismen gewonnen, die durch Sublimiren in Oktaëder übergehen; sie tritt demnach sowohl kry-

stallisirt als amorph auf. Mit Kohle erhitzt läßt sie sich leicht zu metallischem Arsen reduciren.

Die arsenige Säure löst sich in 12 Th. siedendem Wasser, sowie in 50 Th. Wasser von 18⁰; man hat jedoch bemerkt, daß die glasartige sich in einem weit geringeren Verhältniß löst, als die porzellanartige, wiewohl dieses auch wieder bestritten worden ist. Die erstere soll 104,17 Th. Wasser von 15⁰ und die letztere 80 Th. zu ihrer Lösung erfordern. 100 Th. siedendes Wasser lösen 9,68 Th. des ersteren und 11,47 Th. der letzteren auf, und die Lösungen fallen nach dem Erkalten 1,78 der glasigen und 2,9 Th. der undurchsichtigen zurück. Nach andern Angaben ist jedoch die glasige arsenige Säure keineswegs schwieriger löslich in Wasser, als die undurchsichtige; im Gegentheil lösen 100 Theile Wasser von 13⁰ von jenen 4 Th. von dieser 1,2—1,3 Th. und die erstere wird weit schneller gelöst. Einer frühern Annahme zufolge röthete die Lösung der glasigen Säure blaues Lackmuspapier, während die undurchsichtige rothes Lackmuspapier bläuet; jedoch haben neue Untersuchungen gelehrt, daß beide Lösungen eine schwach saure Einwirkung auf blaues Lackmuspapier ausüben. In Salzsäure löst sich die arsenige leichter auf, als im Wasser. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich aber die arsenige Säure krystallinisch aus und im Dunkeln ist hierbei Lichtentwicklung wahrzunehmen. — Durch Salpetersäure und Königswasser wird sie in Arseniksäure verwandelt.

Mehren leicht reducirbaren Körpern entzieht die arsenige Säure den Sauerstoff theilweise, indem sie sich in Arsensäure umändert. Solche Körper sind z. B. Mangansäure, Uebermangansäure und Chromsäure.

Die arsenige Säure wird im Großen bei der Verarbeitung arsenhaltiger Erze z. B. Kobalt, Nickel, Zinnerze, namentlich in den Blaufarbewerken als Nebenproduct gewonnen, indem man die von den Erzen abgehenden Dämpfe zur Verdichtung in Kanälen oder Kammern (Giftsärge) leitet. In Schlesien röstet man zur Gewinnung der arsenigen Säure Arsenikkies in Muffelöfen, welche von unten durch Flammenfeuer erhitzt werden. Die Einrichtung solcher Oefen geht aus folgender Figur hervor. D ist ein aus starken Thonplatten muffelartig hergestellter Raum, welcher zur Aufnahme des abzuröstenden Erzes dient oder die sogenannte Röstplatte. Die Flamme und Verbrennungsgase, welche von dem auf dem Roste B′ angezündeten Brennmaterial aufsteigen, gehen in Zügen unter der Rostplatte hin, ersetzen diese, treten aus den Zügen in den Querkanal q und von da an den Seitenwänden der Muffel hin, indem diese auch erhitzen, durch den Kanal i in die gemeinschaftliche Esse h. Die Erze werden in Schichten (9—10) durch e eingetragen, 2—3 Zoll hoch auf der Sohle der Muffel ausgetrocknet und mitunter gewendet, für welchen Zweck die schlichformige S eine Bequemlich-

keit bietet. Die schweflige und arsenige Säure entweichen a h in die Verdichtungskammern. — An Brennmaterial werden 3 Scheffel Steinkohlen verbraucht. — Nach 11—12 Stunden werden die abgerösteten Schliche durch eine vordere Oeffnung, nachdem man den Schieber f geöffnet hat, ausgekratzt. Das abgeröstete Erz fällt durch den Zwischenraum e in eine mit Wasser gefüllte Grube und es können nun frische

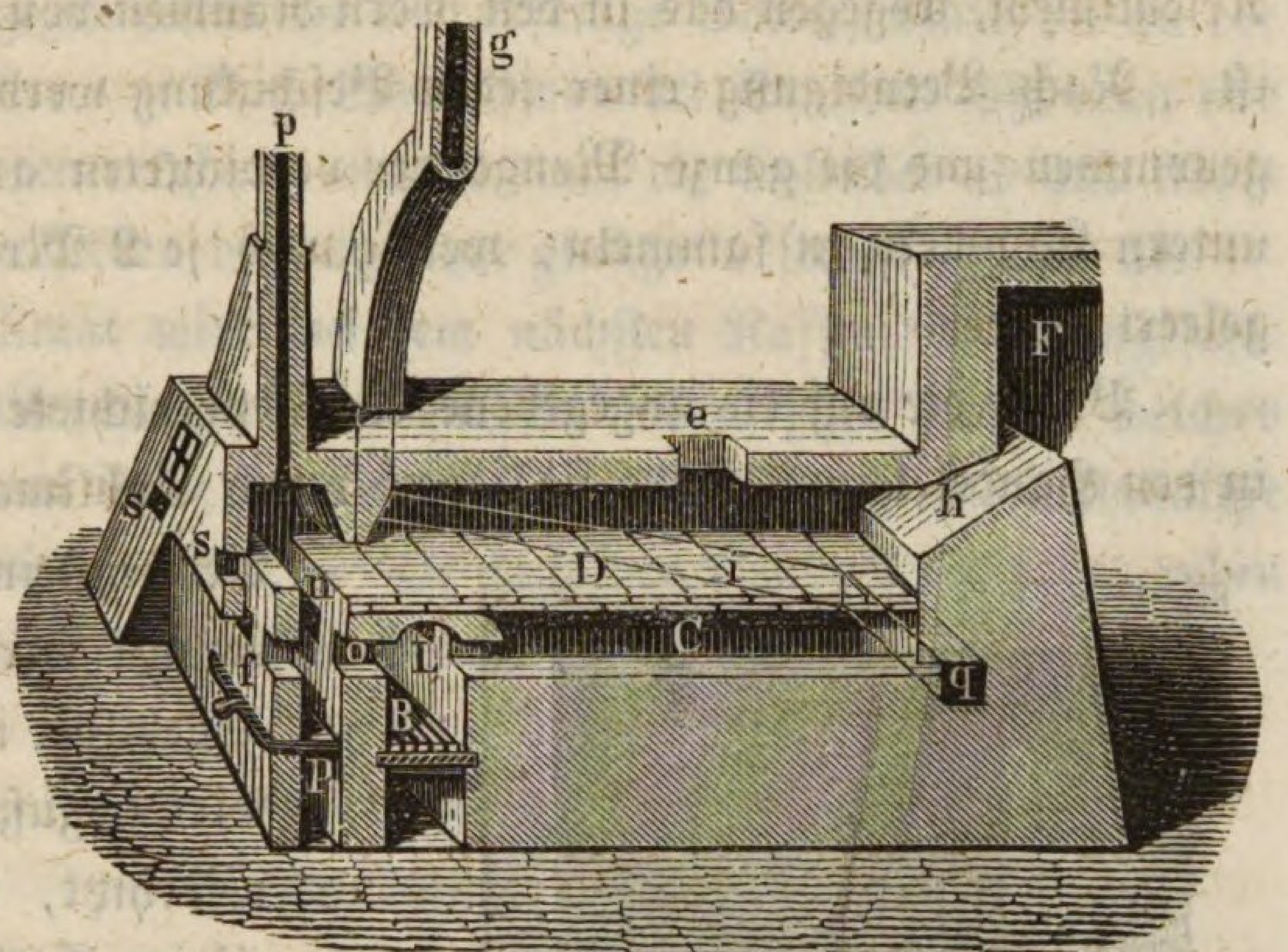


Fig. 57.

Erze auf den Herd gebracht werden. — Um den Arbeitern jedoch die sich noch aus den Erzen entwickelnden Arsenikdämpfe weniger schädlich zu machen, ist der Mantel mit der Esse p angebracht, wodurch ein Luftzug nach aufwärts erzeugt wird, welcher die Dämpfe während des Entleerens der Muffel wegführt; durch h und F werden nun die Röstproducte in einen langen gemauerten Kanal und von da in ein System von Kammern geleitet, welche in einem Gebäude, dem sog. Giftthurme, vereinigt sind, in welchem sich der größte Theil der arsenigen Säure in Gestalt eines feinen weißen Pulvers (als Giftmehl, weißer Arsenik) absetzt, bevor die noch condensirten Producte endlich durch die Esse in die Luft entweichen.

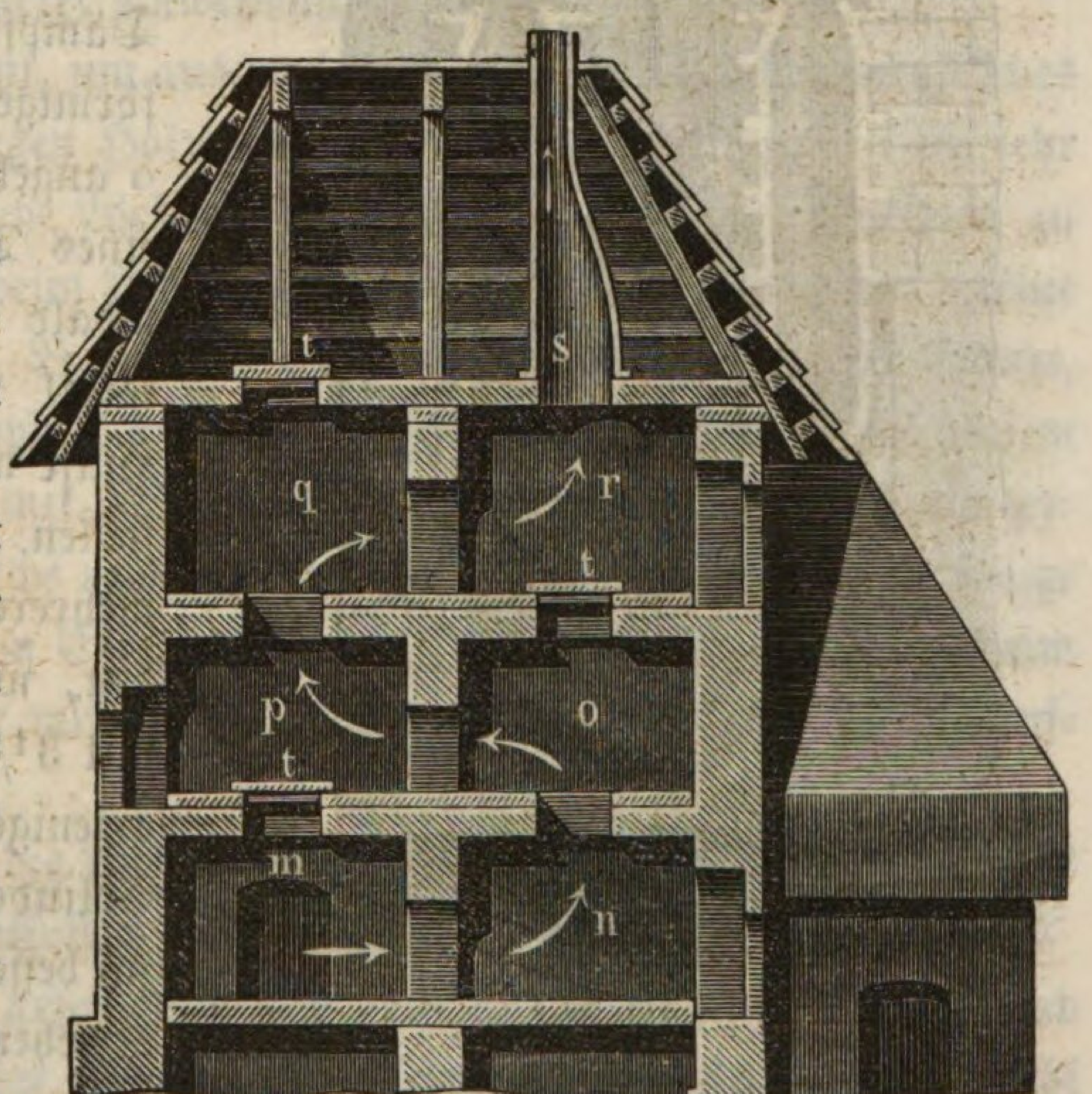


Fig. 58.

Figur 58 stellt einen Durchschnitt eines solchen Giftthurmes dar, in welchem die Verdichtung der arsenigen Säure in den Verdichtungskammern m n o p q r erfolgt. Die Dämpfe treten bei l ein und folgen dann der

Richtung der Pfeile, während die nicht verdichtbaren durch die Esse n entweichen. In den untersten Kammern des Thurmes findet man das reinste Arsenikmehl, wogegen das in den obern Räumen von Schwefel durchdrungen ist. Nach Beendigung einer jeden Beschickung werden die Deckel 1 1 1 weggenommen und die ganze Menge der verdichteten arsenigen Säure in den untern Kammern zu sammeln, welche nach je 2 Monaten nur einmal ausgeleert werden.

Bevor die auf die angegebene Weise verdichtete arsenige Säure jedoch in den Handel kommt, wird sie jedoch durch Sublimation gereinigt, wozu in Reichenstein in Schlesien ein Ofen benutzt wird, wie er in Figur 59 abgebildet ist. — Das Arsenikmehl wird in gußeisernen Sublimirkesseln a erhitzt, über denen sich breite eiserne Cylinder g befinden, welche als Verdichter dienen und mit Hauben h versehen sind, deren trichterförmiges Ende n in Verdichtungskammern l hervorragt, welche zur Aufnahme der nur verdichteten Dämpfe dienen. — In den trichterförmigen Röhren sind Oeffnungen o angebracht, welche das Einfügen eines Drathes gestatten, um sie, sobald sie durch sublimirtes Material verstopft sind, mit dessen Hülfe wieder eine Oeffnung herzustellen. Ein jeder Kessel, deren mehrere neben einander erhitzt werden, wird bis nahe an den Rand mit $3\frac{1}{2}$ Ctr. Giftmehl oder roher arseniger Säure gefüllt, die eisernen Cylinder oder Trommeln g, welche zur bessern Handhabung mit Griffen versehen sind, werden alsdann mittelst eines aus Lehm, Kuhhaaren und Blut angefertigten Kittes aufgekittet ebenso die Hauben h und Trichterröhren n aufgesetzt. Hierauf wird das Brennmaterial angezündet, $\frac{1}{2}$ Stunde lang mäßig gefeuert und später stärkere Hitze gegeben, wodurch das Arsenikmehl zuerst in Gestalt eines weißen Staubes aufsteigt und zum Theil eine krystallinische Gestalt annimmt.

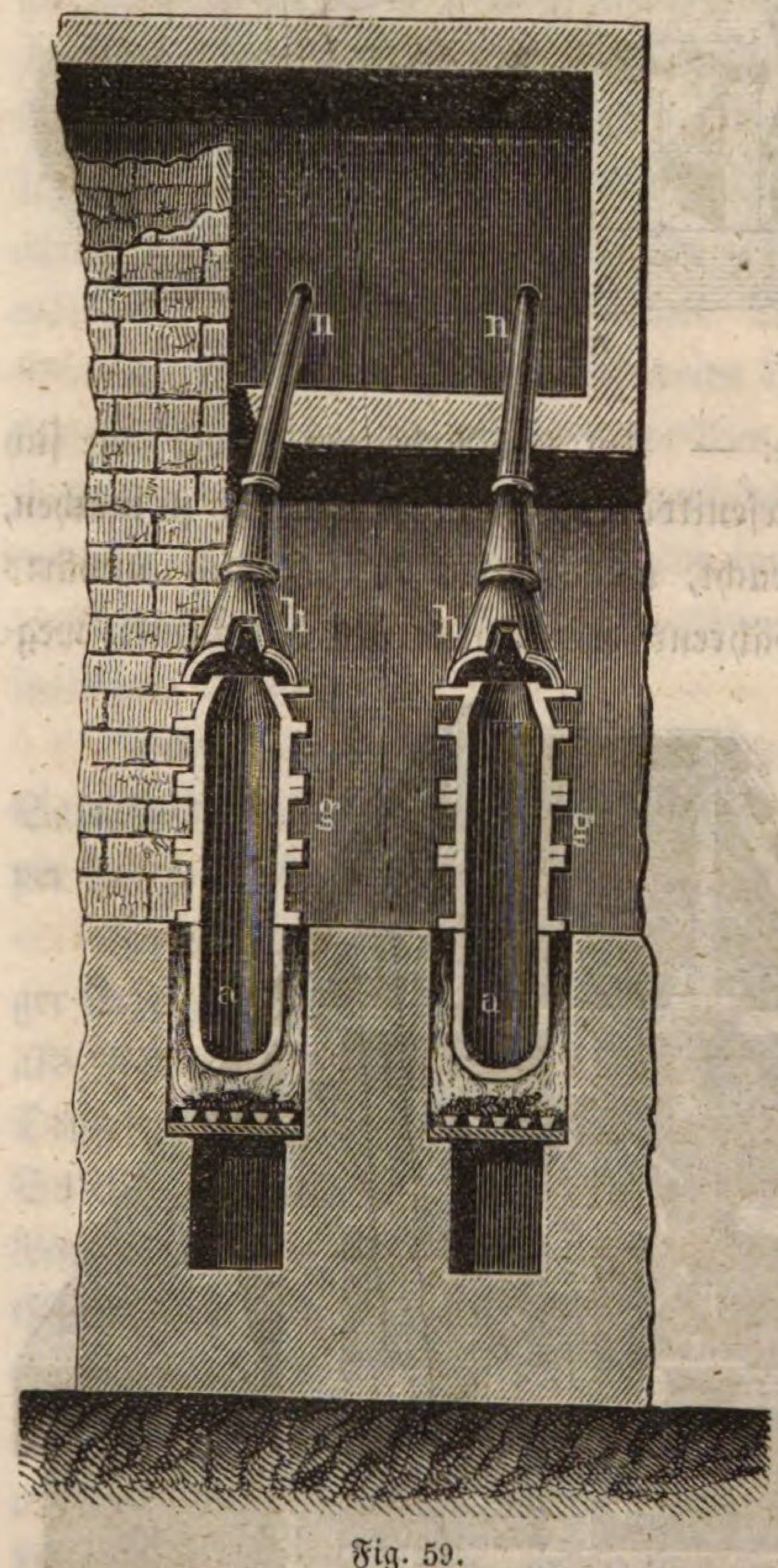


Fig. 59.

Durch fortgesetztes Erhitzen aber schmelzt sie zu einer gleichartigen glasigen Masse zusammen. Bei zu schwachem Feuer wird nun ein Sublimat erhalten, bei zu starker Hitze hingegen entweicht viel arsenige Säure, durch die an der Haube angebrachte Röhre. — Nach Verlauf von 12 Stunden läßt man das Feuer erlöschen, die Oefen erkalten, nimmt dann die Cylinder ab und klopft von der innern Seite derselben die angesetzte glasige arsenige Säure ab. — Etwa erhaltenes Sublimat wird bei dem nächsten Raffiniren hinzugesetzt. Mitunter ist das Arsenikmehl grau und enthält metallisches Arsen, welches nicht ordentlich verbrannt war; in einem solchen Falle muß eine nochmalige Raffination vorgenommen werden. — Je nach der Beschaffenheit des rohen Arsenikmehls werden $^3/_4$—$^7/_8$ glasige Säure erhalten.

Anwendung.

Die arsenige Säure wird in bedeutender Menge in der Glasfabrikation benutzt, um die den Glasflüssen durch Eisenoxydul ertheilte Farbe zu zerstören. Ferner dient sie zur Darstellung verschiedener ausgezeichneter Malerfarben, Scheel's Grün, Schweinefurtergrün (siehe weiter unten), zur Bereitung verschiedener anderer Arsenverbindungen, von denen einige in bedeutender Ausdehnung in der Kattundruckerei Anwendung finden.

Sie wird ferner benutzt, um aus derselben mittelst Holzkohle metallisches Arsen darzustellen, dient gegen Holzschwamm, trockne Fäule und ist ein sehr gutes Mittel, um organische Wesen gegen die Zerstörung von Insecten zu schützen, weshalb man sie beim Ausstopfen als Arsenikseife verwendet. Eine solche Seife bereitet man z. B. aus 100 Th. Seife, 10 Th. arsenige Säure, 36 Potasche, 15 Th. Kampher und 12 Th. gebrannten Kalk. Zu diesem Zweck läßt man die Seife mit Hülfe von etwas Wasser in der Wärme zergehen, setzt dann die Potasche und den Kalk zu, nach und nach die arsenige Säure und zuletzt nach dem Erkalten den pulverisirten Kampher. Beim Gebrauche wird diese Seife mit Wasser verdünnt und mit dem Pinsel aufgetragen. —

In der Heilkunde ist die Anwendung der arsenigen Säure, wegen ihres tödtlichen einwirkenden Einflusses auf die Thierkörper, sehr beschränkt.

Bekanntlich wird die arsenige Säure auch als Gift gegen Ratten und Mäuse ꝛc. angewendet. Um jedoch Verwechselungen mit Zucker oder Mehl zu verhindern, darf in einigen Ländern der weiße Arsenik zu diesem Zweck in den Apotheken in reinem Zustande nicht abgegeben werden, so ist für Preußen z. B. eine Verordnung gegeben worden, welche bestimmt, daß 24 Th. Giftmehl mit 1 Th. fein gepulvertem Kienruß und 1 Th. Saftgrün

vermischt werden und das so sehr starke Gift nur in solcher Mischung verkauft werden soll.

Als Gegenmittel bei Vergiftungen mit arseniger Säure wird ein Gemisch von Eisenoxydhydrat mit gepulverter Magnesia gegeben.

Arseniksäure (Arsensäure $As\,O_5$ in 100 Th. 65,3 Arsen, 34,7 Sauerstoff). Diese Säure, welche sich in verschiedenen Metallsätzen im Mineralreiche findet, stellt eine farblose milchweiße Masse von saurem ätzendem Geschmack dar, zieht leicht Wasser an und zerfließt an der Luft, wobei sich bisweilen wasserhaltige Krystalle bilden. Trotzdem löst sich die trockne Säure, welche einem spec. Gew. von 3,7 entspricht, nur langsam in Wasser. Zu ihrer Aösung sind 6 Th. heißen Wassers erforderlich. Sie wirkt in hohem Grade giftig, doch nicht so sehr, als die arsenige Säure, durch oxydirbare Körper wird sie in höherer Temperatur gleich der arsenigen Säure reducirt. Der Rothglühhitze ausgesetzt, schmilzt sie schon beim Beginn derselben und verdickt sich beim Erkalten zu einer glasartigen Masse; bei höherer Temperatur aber wird sie in Sauerstoffgas und arsenige Säure zerlegt. — Sie treibt flüchtige Säuren aus ihren Verbindungen, ist in Mineralsäuren löslich und verbindet sich mit Basen zu arsensauren Salzen in Wasser von denen die sauren und die der Alkalien löslich sind.

Die Arsensäure wird durch Oxydation der arsenigen Säure mittelst Salpetersäure in der Siedhitze erhalten, rascher erfolgt jedoch die Umwandlung, wenn man der Salpetersäure Salzsäure hinzufügt. Man kocht die arsenige Säure daher mit 12 Th. Salpeter und 1 Th. Salzsäure (oder 8 Th. $As\,O_3$ mit 2 Th. Salzsäure und 24 Th. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., dampft die Flüssigkeit zu Trockne ein und schmelzt sie gelinde in einem Platintiegel; die geschmolzene Masse wird in Wasser aufgelöst und die klare Flüssigkeit zur Trockne abgedampft. — Das Schmelzen der durch Kochen mit Salpetersäure in Salzsäure erzeugte Arsensäure geschieht deshalb, um sämmtliche salpetrige Säure und alles Chlor auszutreiben.

In neuerer Zeit ist auch die Darstellung der Arseniksäure im Großen beschrieben worden, für welchen Zweck man 400 Kilogramm Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. in einer Cisterne von 1500 Liter Fassung kochen soll. — Um den Verlust der salpetrigen Säure so wie den schädlichen Einfluß zu verhindern, leitet man die Dämpfe mit Luft und Wasserdampf gemischt, durch einen langen Kanal sehr weiter Röhren, welche Kohks enthalten, der durch einen Wasserstrahl naß erhalten worden. Nach 24—36 Stunden wird die flüssige und klare Arsensäure, welche die Consistenz der concentrirten Schwefelsäure hat, mittelst eines Bleihebers ab. Aus dieser flüssigen Arsensäure setzen sich öfters bei einer Temperatur unter 15° klare durchsichtige Krystalle ab, welche sehr zerfließlich sind und sich äußerst leicht in Wasser

lösen. Diese Krystalle enthalten 24% Wasser ($As\,O_5 + 4\,HO$), bei 100° geschmolzen verlieren sie Wasser und es bildet sich ein dicker weißer Rahm, welcher 19% Wasser enthält.

Die Darstellung der Arsensäure im Großen ist zur Anwendung in der Zeugdruckerei anstatt der Weinsäure vorgeschlagen worden.

(Ueber Erkennung des Arsens, der arsenigen Säure und Arseniksäure siehe weiter unten am Schlusse des Artikels).

Zweifach Schwefelarsen (Realgar und Sandarach $As\,S_2$ in 100 Th., 70 Arsen und 30 Schwefel) findet sich in der Natur (siehe Arsenerze) und kann künstlich durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen Schwefel und Arsen erhalten werden. Es ist mehr oder weniger durchscheinend, leicht schmelzbar und erstarrt nach dem Schmelzen krystallinisch, oxydirt sich an der Luft zu schwefliger und arseniger Säure und löst sich in Schwefelalkalien auf.

Das im Handel vorkommende rothe Schwefelarsen ist meistens ein undurchsichtiges oder an den Kanten durchscheinendes, dunkelrothes, glasiges Product der Arsenikhütten, welches gewöhnlich nicht frei von arseniger Säure ist, wie dieses z. B. auch der Fall ist, wenn es durch Sublimation eines Gemenges von arseniger Säure mit Schwefel dargestellt wird.

Auf den Arsenikhütten wird es gewöhnlich durch Destillation einer Mischung von Arsenikkies, arseniger Säure und Schwefel gewonnen, wozu man sich thönerner Retorten bedient, welche aus Kieselerde, Eisenfeilspänen, Thon und Thonerde verfertigt in einem Galeerenofen (siehe Fig. 60) in zwei Reihen angeordnet mit Torf, Holz oder Steinkohle angefeuert werden. Die Beschickung wird je nach der Beschaffenheit der angewendeten Erze und Hüttenproducte in Form eines groben Pulvers in die Retorte eingetragen, so daß sie zu $^2/_3$ ihres Raumes davon angefüllt sind. Alsdann werden thönerne Vorlagen mit weiten Hälsen angekittet,

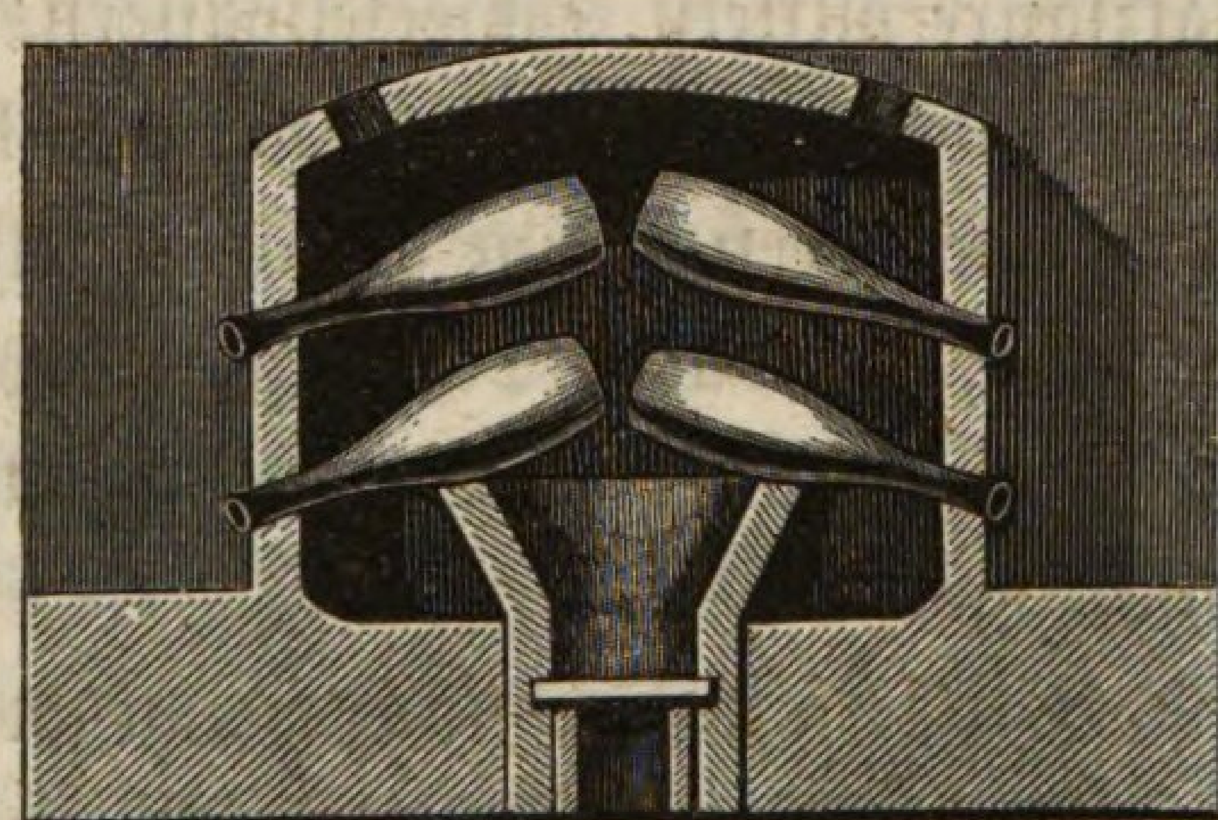


Fig. 60.

welche den Retortenhals einige Zoll weit umfassen und eine kleine Oeffnung haben, um die im Anfange sich entbindenden Gase und Dämpfe entweichen zu lassen. Zuerst giebt man dann $1^1/_2$—2 Stunden lang mäßiges Feuer, welches dann bis zum Rothglühen verstärkt wird, und erhält diese Hitze etwa 8—10 Stunden lang.

Nach dem völligen Erkalten des Ofens werden die Vorlagen von den Retorten getrennt und dieselben entleert. Dieser besteht aus rothem und gelbem Arsenikmehle neben einem rothen glasartigen compacten Körper (rothem Arsenikglase), welcher letztere einer weiteren Reinigung unterworfen wird,

während das erstere Gemenge einen neuen Beschickung zugesetzt wird. — Der Rückstand in den Retorten, welche aus Schwefeleisen bestehen, pflegt man zur Vitriolsiederei zu benutzen und zur Verwitterung auf Halden zu stürzen. Zur weitern Reinigung wird nun das rothe Arsenikglas in gußeisernen Kesseln oder blechernen Cylindern zu Mengen von 25—30 Pfund geschmolzen. Durch Eintauchen eines eisernen Probirstabes in die geschmolzene Masse überzeugt sich der Arbeiter, ob die eigentliche Farbenschattirung erreicht ist, ist dann die Farbe zu dunkel, so wird etwas Schwefel hinzugesetzt, und wenn sie zu hell ist, eine Portion dunklen Realgars hineingeworfen. Sobald diese Operation beendigt ist, wird der Realgar in Cylinder von Eisenblech gebracht und darin erkalten gelassen. Der Realgar wurde namentlich früher als rothe Malerfarbe, in der Oelmalerei und Lackirerei angewendet, auch dient derselbe zur Darstellung von Kasten- und Schilderblau für den Kattundruck, um den Indigo zu reduciren, der sich daran in gleichzeitig vorhandenem ätzendem Kali löst. Ferner braucht man Realgar zur Herstellung von Weinsäure, indem man derselben zu 2 Theilen mit 24 Theilen getrocknetem Salpeter und 2 Th. Schwefel zusammen mischt und dann anzündet.

Dreifach-Schwefelarsen (Operment Rauschgelb $As\,S_3$; in 100 Th. 61 Arsen und 39 Schwefel) findet sich in der Natur (siehe Arsenerze) in großer Menge und kann auf künstlichem Wege durch Zusammenschmelzen von Arsen und Schwefel in den erforderlichen Verhältnißen erhalten oder durch Zersetzung einer angesäuerten Lösung von arseniger Säure in Salzsäure mittelst Schwefelwasserstoff erhalten werden. $(As\,O_3 + Cl\,H) + 3\,SH = As\,S_3 + (Cl\,H + 3\,HO)$. Das auf nassem Wege dargestellte Opercement besitzt eine glänzend gelbe Farbe, welche in das Orangefarbene übergeht; das durch Schmelzung erhaltene ist hingegen dunkler und krystallisirt nach dem Erkalten; der Bruch desselben ist dann wie beim Realgar muschelig.

Die gefällte Substanz weicht jedoch von der durch Schmelzung erhaltenen darin ab, daß diese letztere in Wasser löslich ist und Schwefelwasserstoffgas dieselbe aus dieser Lösung wieder als gelbes Pulver niederschlägt. Es wird durch Salpetersäure, Königswasser und Alkalien, sowie kohlensaure Alkalien aufgelöst, indem ein arsenigsaures Salz der Base neben einer Schwefelverbindung des Alkalimetalls gebildet wird, während Kohlensäure, im Fall ein kohlensaures Salz benutzt wird, entweicht. Der trocknen Destillation unterworfen, schmilzt und sublimirt es; beim Zutritt der Luft aber entweicht schweflige Säure und es wird arsenige Säure erzeugt.

Das unter obigem Namen in dem Handel vorkommende auf trocknem Wege dargestellte Schwefelarsen enthält gewöhnlich beträchtliche Mengen

von arseniger Säure, die es an Wasser, an verdünnte Säure und auch an Weinstein abgiebt, und wodurch es in höherem Grade giftig wirkt.

Dieses Product wird auf den Arsenikhütten dargestellt, indem man in den bei der arsenigen Säure erwähnten Raffinirkesseln mit Blechcylindern ein Gemenge von 7 Th. derselben und 1 Th. Schwefel einer allmälig gesteigerten Hitze aussetzt, wobei sich schwefligsaures Gas entwickelt und gelber Schwefelarsenik sublimirt. Außerdem wird es auch durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Realgar oder durch Destillation einer entsprechenden Menge Arsenikkies und Schwefelkies dargestellt.

Anwendung.

Das Auripigment wurde früher vielfach als Malerfarbe unter dem Namen „Königsgelb" verwendet, ist jetzt aber durch das Chromgelb für diesen Zweck ganz verdrängt worden. Es wird ebenfalls wie das Realgar in der Kattundruckerei als das oxydirende Mittel des Indigos benutzt. Früher wurde es auch in Ammoniak gelöst, in der Färberei von Seidenwaaren gebraucht, indem man das Gewebe durch diese Lösung zog. Ein Brei von Operment, gelöschtem Kalk und Wasser (Rhußma) wird von einigen Völkern zur Entfernung des Barthaars benutzt.

Fünffach-Schwefelarsen ($As\,S_3$; in 100 Th. 48,4 Arsen und 51,6 Schwefel) ist eine der Arsensäure entsprechende Schweflungsstufe, welche als blasgelbes Pulver erscheint und geschmolzen gelb roth erscheint. Man erhält diese Verbindung, wenn man durch eine siedende Lösung von Arseniksäure, zu der man Salzsäure gesetzt hat, Schwefelwasserstoffgas leitet: $As\,O_5 + 5\,SH = As\,S_5 + 5\,HO$.

Auch mit dem Chlor, Brom, Jod und Fluor bildet das Arsen Verbindungen. Mit dem Chlor bildet es ein Dreifach-Chlorarsen (Arsenikbutter, Arsenchlorid $As\,Cl_3$) eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche durch Verbrennen von Arsenmetall in Chlorgas oder durch Erhitzen von 1 Th. Arsen und 6 Th. Quecksilberchlorid in eine Retorte oder endlich durch Destillation eines Gemenges von Kochsalz arseniger Säure mit Vitriol erhalten wird. Dreifach-Bromarsen (Arsenbromür $As\,Br_3$) eine farblose oder schwachgelbliche Flüssigkeit gewinnt man durch Eintragen von Arsen in Brom bis zur Sättigung und Destillation der dadurch erhaltenen Masse. Dreifach-Jod-Arsen (Arsenjodür) erhält man durch Zusammenschmelzen von Arsen und Jod.

Arsenigsaure Salze. Die arsenige Säure bildet mit Basen Salze, von denen nur die der Alkalien in Wasser löslich, dagegen die der alkalischen Erden eigentlichen Erden und Metalloxyde aber meistens unlöslich sind, wo-

gegen sie aber in den stärkern Säuren leicht löslich sind. Die Säuren nehmen in der Wissenschaft eine bedeutende Stellung ein, in den Künsten und Gewerben jedoch finden nur wenig derselben Anwendung.

Arsenigsaures Kali. Diese Verbindung wird durch Auflösen von arseniger Säure in einer Lösung von Aetzkali oder kohlensaurem Alkali und Verdampfen dieser Lösung oder durch Zersetzung, von arsenigsaurem Baryt mit schwefelsaurem Kali erzielt: arsenigsaurem Baryt (BaO, AsO_3) + schwefelsaurem Kali (KO, SO_3) = KO, AsO_3) + BaO, SO_3 (schwefelsaurem Baryt). Es stellt eine weiße Salzmasse dar, welche aber auch in durchsichtigen Quadratoktaëdern krystallisirt, leicht feucht wird, sich leicht in Wasser löst und aus 48,76 Kali und 51,24 arseniger Säure besteht. Es ist sehr giftig, besitzt die Eigenschaft mehren Metalloxyden einen Theil ihres Sauerstoffs zu entziehen und ist der wirksame Bestandtheil in Fowler's Arseniklösung, wird zur Darstellung anderer arsenigsaurer Salze, so auch zu der Darstellung des arsenigsauren Kupferoxyds benutzt.

Arsenigsaures Kupferoxyd (Scheele's Grün). Ein schön grünes geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches, in Ammoniak und starker Mineralsäuren auflösliches Pulver, welches sich durch gegenseitige Zersetzung von schwefelsaurem oder essigsaurem Kupferoxyd und arsenigsaurem Kali erhalten läßt. Nach der Vorschrift, nach welcher man zuerst diese Verbindung darstellte, hat man 1 Pfd. eisenfreien Kupfenvitriol in 15 Pfd. heißen Wassers und ebenso 1 Pfd. gemengte Potasche in 5 Pfd. heißen Wassers aufzulösen und 11 Loth arsenige Säure (weißen Arsenik) allmälig hinzuzusetzen und diese Lösung durchzuseihen, alsdann die beiden Lösungen, so lange sie noch warm sind, nach und nach unter starkem Schütteln mit einander zu mischen. So bald sich dann der gebildete Niederschlag völlig abgesetzt hat, gießt man die überstehende Flüssigkeit ab, während das grüne Pulver mit heißem Wasser ausgesüßt worden und zu trocknen ist. Oder man löst 2 Th. schwefelsaures Kupferoxyd in 24 Th. heißen Wassers oder auch 3 Th. und 36 Th. Wasser und setzt zu dieser Lösung eine andere, welche aus 2 Th. kohlensauren Kalis 1 Th. arseniger Säure in 24 Th. Wasser, oder aus 1 Th. arseniger Säure, 3 Th. kohlensauren Kali und 12 Th. Wasser besteht.

Für die Zusammensetzung dieser schönen aber höchst giftigen Malerfarbe kann als folgende, in 100 Th. 44,43 Kupferoxyd und 55,57 arsenige Säure angegeben werden; jedoch ist diese sehr wechselnd; die dunklen Sorten sind die ärmsten an arseniger Säure.

Beim Erhitzen in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre liefert Scheele's Grün Dampf mit Knoblauchgeruch, mit Salzsäure eine gelbgrüne Lösung, mit Aetznatronlauge behandelt wird, es bläulich in der Wärme roth, orangeroth oder gelb. Bei starkem Glühen wird es schwarz, schmilzt (nicht

wenn es mit fremden unschmelzbaren Farben gemengt worden); stößt weißen knoblauchartig riechenden Rauch aus. Der Saum der Flamme färbt sich grün. —

Schweinfurtergrün. Diese sehr beliebte herrlich grüne, aber ebenfalls höchst giftige Farbe ist eine Verbindung von arsenigsaurem Kupferoxyd mit essigsaurem Kupferoxyd, welche dargestellt wird, indem man 10 Th. Grünspan (essigsaures Kupferoxyd) in einem kupfernen Kessel in so vielem Wasser zergehen läßt, als nöthig ist, um einen Brei zu erhalten, welchen man zur Trennung der mechanischen Unreinigkeiten durch ein Sieb gehen läßt. Hierauf löst man 9 Theile gepulverte arsenige Säure in einem kupfernen Kessel in 100 Th. Wasser auf. Zu dieser durchgeseiheten und wieder zum Kochen erhitzten Auflösung setzt man unter fortwährendem Kochen den Grünspan nach und nach in kleinen Mengen hinzu, und stellt das Kochen so lange ein, bis die Flüssigkeit über der entstandenen Farbe klar erscheint, der Niederschlag körnig geworden ist und Farbe angenommen hat. Im Anfange scheidet sich ein dicker Niederschlag von arsenigsaurem Kupferoxyd aus und Essigsäure wird frei: Arsenige Säure ($As\,O_3$) + essigsaurem Kupferoxyd ($Cu\,O, C_4\,H_3\,O_3 + HO$) liefern arsenigsaures Kupferoxyd ($Cu\,O, As\,O_3$) + Essigsäure ($C_4\,H_3\,O_3, HO$); allmälig aber wird ein Theil der arsenigen Säure durch Essigsäure ersetzt, und die sich dann bildende Verbindung soll in 100 Th. aus 31,29 Kupferoxyd, 58,65 arseniger Säure und 10,06 Essigsäure bestehen und der Formel $CuO, C_4\,H_3\,O_3 + 3\,(2\,CuO, As\,O_3)$ entsprechen.

Nach einer andern Vorschrift erhält man das Schweinfurtergrün, indem man eine Auflösung vou 6 Th. schwefelsaurem Kupferoxyd (Kupfervitriol) in der Siedhitze mit einer andern Auflösung von arseniger Säure und 1 Th. Potasche zersetzt und nach beendigter Fällung Essigsäure (aus Holzessig erhalten) im Ueberschuß, ungefähr 3 Th. zusetzt. Der gebildete Niederschlag nimmt allmälig an Umfang ab und verwandelt sich nach einiger Zeit in ein grünes krystallinisches Pulver, das durch Absetzenlassen ausgewaschen und bei gebundener Wärme getrocknet wird. Die Nüance dieser Farbe wird mehr gelb, wenn das Verhältniß der arsenigen Säure vergrößert; intensiver wird der Ton, wenn man den Niederschlag einige Zeit mit einer schwach alkalischen Lösung erhitzt.

Auch ist eine Methode aufgeführt worden, nach welcher man 30 Pfd. schwefelsaures Kupferoxyd und 10 Pfd. Kalk, 80 Quart gewöhnlichen Weinessig auflöst und eine siedenheiße Lösung hineinschüttet, den Niederschlag trocknet und zu Pulver zerkleinert. Das Schweinfurter-Grün kommt, wie sich schon aus den verschiedenen Darstellungsmethoden ergiebt, dennoch krystallinisch oder in Pulverform im Handel vor und ist meistens

mit Zusätzen vermischt, wodurch der Preis und der Ton der Farbe bedingt wird.

Solche Zusätze sind namentlich Gyps, schwefelsaures Bleioxyd, Schwerspath und für einige Sorten auch chromsaures Bleioxyd (Chromgelb).

Das reine und ächte Schweinfurter-Grün, löst sich wie Scheele's-Grün nicht in Wasser, aber wohl in Säuren und Aetzammoniak. Eine Beimengung von kohlensaurem Kupferoxyd giebt sich schon durch Aufbrausen beim Uebergießen mit Säuren zu erkennen. Thon, Schwerspath, Gyps bleiben darin ungelöst, Kalkerde, Talkerde und Thonerde fallen nieder, wenn die saure Lösung mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak versetzt wird. Beim Erhitzen entwickelt es einen höchst üblen Geruch, der überall wo arsenige Säure und Essigsäure zusammen kommen, sich bildet. Einen Zusatz erfährt man durch Lösen in Salzsäure, wo dann oft schon ein weißer, durch viel Wasser verschwindender Niederschlag sich bildet. Verdünnt man die Lösung und setzt Schwefelsäure hinzu, so wird sich ein Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd bilden.

Kocht man dann die von diesem Salze abfiltrirte Lösung unter Zusatz von etwas Weingeist und nachheriges Versetzen von kohlensaurem Ammoniak, so wird Chromoxyd als grünes Hydrat abgeschieden werden.

Die Menge des Kupferoxyds kann nach einer unter Kupfer angegebenen Methode ermittelt werden oder auch dadurch, daß man eine abgewogene Menge in Salzsäure löst, mit kohlensaurem Ammoniak übersättigt, im Fall ein Niederschlag gebildet worden ist, abfiltrirt, die Lösung mit Aetznatronlösung versetzt, kocht, filtrirt und das auf dem Filter gesammelte Kupferoxydhydrat auswäscht, trocknet und wägt.

Scheele's-Grün sowohl, als auch das Schweinfurter-Grün kommen durch verschiedene Zusätze in den Handel die verschiedensten Namen wie z. B. Kaiser-, Wiener-, Leipziger-, Papagei-, Mitis- und Neuwieder-Grün, Schwedisch-Grün ꝛc. in den Handel und werden wie das ächte Schweinfurter-Grün in der Malerei und Tapetenfabrikation vielfach angewandt.

Wegen der bekannten Giftigkeit müssen jedoch sowohl die ächten, als auch die unächten mit großer Vorsicht benutzt werden. —

In Folge des arsenikalischen Staubes, welcher leicht verbreitet wird, veranlaßt die Anwendung des Schweinfurter-Grüns zur Tapetenfabrikation sehr häufig Krankheiten der Arbeiter und zwar um so mehr, wenn, wie es häufig der Fall, dasselbe noch freie arsenige Säure enthält, die indessen mit kochendem Wasser ausgezogen werden kann. Ebenso wird auch schon durch die mit jenen Arsenfarben bereiteten Tapeten in feuchten Zimmern ein Ungesundheitszustand der Bewohner verursacht, welcher, möglicherweise von entweichendem Arsenwasserstoff (siehe weiter unten) oder einer andern flüchtigen Arsen-

verbindung, der auf die Dauer durch die Feuchtigkeit, resp. Verminderung des zur Fabrication der Tapeten verwendeten Materials frei wird, herrührt. Wahrscheinlicher Weise ist aber der feine Staub der Farbe schon der Gesundheit nachtheilig. Leider hat man jedoch diese schöne Farbe durch eine andere noch nicht ersetzen können, aber dennoch hat man in Preußen die Anwendung der gefährlichen Arsenfarben verboten, da sie so sehr gefährlich sind. — Es versteht sich von selbst, daß sie zur Verzierung von Confituren noch mehr zu verdammen sind.

Beim Verbrennen der mit solchen Arsenfarben gefärbten Stoffe giebt sich sogleich ein knoblauchartiger Geruch zu erkennen. Auch kann man die giftige Farbe von den Tapeten durch Ammoniakflüssigkeit ausziehen; Schwefelammonium fällt dann aus dieser Lösung Schwefelkupfer; salpetersaures Silberoxyd erzeugt dann einen Niederschlag von Schwefelsilber und in dem Filtrat erhält man bei vorsichtigem Neutralisiren mit Salpetersäure einen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd. Auch läßt sich Arsen durch die oft erwähnte Wasserstoffprobe (siehe weiter unten) leicht nachweisen.

Neuwiedergrün ist arsenigsaures Kupferoxyd mit Kalkblau. — Mineralgrün arsenigsaures und kohlensaures Kupferoxydhydrat. — Neugrün ordinaires Schweinfurtergrün. —

Arsenigsaurer Baryt, welcher oben erwähnt worden ist, wird in Form eines weißen flockigen Niederschlags erhalten, wenn man zu Barytwasser eine Lösung von arseniger Säure setzt.

Arsenigsaures Silberoxyd bildet sich in Form eines gelben Niederschlags ($3\,AgO, AsO_3$) wenn man zu einer Auflösung von salpersaurem Silberoxyd eine Lösung von arseniger Säure gießt und dann vorsichtig Ammoniakflüssigkeit zusetzt.

Arsenigsaures Kobaltoxydul ($3\,CoO, 2AsO_3 + 4\,HO$) stellt ein rosenrothes Pulver dar, welches Glas und ebenso Thonerde und Thonpräparate blau färbt und durch arsenigsaures Kali mit einem Kobaltsalze erhalten wird.

Arsen- oder Arseniksaure-Salze.

Zweifach arseniksaures Kali ($KO, As\,O_5, 2\,HO$; in 100 Th. 26,46 Kali, 63,86 Arsensäure und 9,98 Wasser; — krystallisirt in farblosen durchsichtigen Säulen der Grundform des quadratischen Oktaëders, welche sauer schmecken, blaues Lackmuspapier röthen und sich leicht in Wasser lösen. Man erhält dieses Salz durch Glühen von gleichen Theilen arseniger Säure und Salpeter in einem Tiegel oder einer irdenen Retorte, wobei sich Stickstoff, Stickoxydgas und arsenige Säure entbinden, weshalb man die Oxydation in einem gut bedeckten Tiegelofen mit gut ziehender Esse vorzunehmen hat; oder man, wenn eine Retorte angewendet wird, eine solche zu wählen hat, deren Hals in die Esse hineinragt. Die geschmolzene Masse wird nach dem Erkalten der Gefäße in siedendem Wasser gelöst, dann durch-

geseiht und in irdenen Schalen auf 42° B. eingedampft, zum Krystallisiren hingestellt. Die Mutterlauge wird ähnlich behandelt. — Aus 40 Pfd. des obigen Gemisches erhält man 33 Pfd. zweifach-arsensaures Kali.

Prüfung.

Das Salz ist sehr giftig, muß sich leicht in Wasser lösen. Ein Gehalt von Salpeter wird durch Zusatz eines Tropfens Indigolösung und einigen Tropfen Schwefelsäure zur Lösung des Salzes und Erwärmen entdeckt, da, wenn Salpeter vorhanden war, das Blau entfärbt wird. — Mit einer Säure, Salzsäure oder Salpetersäure darf sich kein Niederschlag in der Lösung bilden.

Anwendung.

Das Salz dient zur Darstellung anderer arseniksaurer Salze, wird aber vorzugsweise in der Kattundruckerei als Reservage gegen essigsaure Thonerde und Eisenoxyd benutzt, indem man die Reservage entweder über die angebeizten Stellen aufklebt oder umgekehrt und dann bei rascher Wärme trocknet.

Ein neutrales arsensaures Kali mit 1 M.-Gew. basischem Wasser bildet sich, wenn zur Auflösung des eben erwähnten Salzes soviel Kali zugesetzt wird, als es schon enthält, krystallisirt nicht. Auf ähnliche Weise gewinnt man aus einer sehr concentrirten Auflösung in zerfließlichen Nadeln ein basisches Salz mit 3 M.-Gew. Kali. Zweifach-arsensaures Natron enthält man auf ähnliche Weise, wie das entsprechende Kalisalz, wenn man 7 Th. arsenige Säure und 10 Th. salpetersaures Natron schmelzt, auflöst und krystallisiren läßt, wodurch man farblose durchsichtige Krystalle erhält. Die Formel dieses Salzes entspricht $NaO, 2\,HO, As\,O_5 + HO$ in 100 Th. 17,14 Natron, 63,14 Arsensäure und 19,72 Wasser. Außerdem ebenfalls ein neutrales und basisches Salz.

Letzteres wird erhalten, wenn man 1 M. Gew. Arsensäure mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Natron glüht, oder eine Auflösung von Arsensäure mit Aetznatron im Ueberschuß versetzt. — Das Salz entspricht $3\,NaO, AsO_5 + 24\,HO$. Giebt man zu einer heißen Auflösung von Arsensäure kohlensaures Natron, so lange Aufbrausen dadurch entsteht, so erhält man durch Verdampfen der Lösung ein neutrales Salz mit 1 M. G. basischen Wassers und 2 M. G. Natron.

Arsensaurer Kalk findet sich in der Natur als Pharmakolith (siehe arsenige Säure). — Ein basisches Salz wird durch Eingießen von arsensaurer Lösung in überschüssigem Kalkwasser erhalten. —

Arsensaures Kobaltoxydul findet sich in der Natur als Kobaltblüthe (siehe Kobalterze); arsensaures Nickeloxydul als Nickelblüthe (siehe Nickelerze).

Arsensaures Eisenoxydul bildet als basisches und neutrales Salz weiße Niederschläge die sich an der Luft dunkel färben. Arsenigsaures Eisenoxyd wird aus den Auflösungen der Eisenoxydsalze durch Auflösung arsensaurer Alkalien gefällt.

Basisch-arseniksaures Eisenoxyd findet sich unter dem Namen „Skorodit" in lauchgrünen Säulen krystallisirt, im sächsischen Erzgebirge, Brasilien ꝛc. Die Zusammensetzung entspricht $Fe_2 O_3 Ar O_5 + 4 HO$. — Arsensaures Eisenoxydul-Oxyd (Würfelerz $3 FeO, As O_5 + 3 Fe_2 O_3, 2 As O_5 + 78 HO$) findet sich in olivengrünen Würfeln durchscheinend permutterglänzend und auf Gängen mit Kupfererzen, in Kornwall, Frankreich ꝛc; außerdem sind auch das Eisenpecherz und der Eisensinter als natürliche arsensaure Verbindungen zu erwähnen. — Arsensaures Kupferoxyd. Die Auflösungen der Kupferoxydsalze werden durch die Auflösungen der basischen und neutralen arsensauren Alkalien grünlich blau gefällt Verbindungen des Kupferoxydes mit Arsensäure kommen auch in der Natur vor, z. B. Olivenit, Euchroit, Kupferschaum, Linsenerz. Eine weitere Ausführlichkeit ist hier unzulässig und auch die obigen arsensauren Verbindungen müssen hier übergangen werden.

Verbindungen des Arsens mit Wasserstoff.

Arsenwasserstoffgas $H_3 As$, in 100 Th. 3,85 Wasserstoff und 96,15 Arsen.

Diese für die Entdeckung des Arsens sehr wichtige Verbindung ist schon oft erwähnt worden und soll daher hier näher besprochen werden. Sie ist ein farbloses Gas von stinkendem widrigen Geruch und einem spec. Gew. von 2,69. Dieses Gas ist im höchsten Grade giftig und es muß daher bei der Entwickelung desselben sehr vorsichtig verfahren werden. Man stellt es dar, wenn man in eine Gasentbindungsflasche, wie man sie zur Wasserstoffgas-Entwicklung benutzt, Zink mit verdünnter Schwefelsäure übergießt und eine Auflösung von arseniger Säure oder Arsensäure hinzufügt. Das Zink wird sich dann nicht allein auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers, sondern auch durch den Sauerstoff der zugesetzten giftigen Säure oxydiren, und das dadurch reducirte Arsen wird sich im Augenblick seines Freiwerdens mit dem durch Wasserzersetzung erzeugten Wasserstoff (siehe Artikel Wasserstoffgas) zu Arsenwasserstoff verbinden und sich dem übrigen Wasserstoffgase beimengen. Ebenso erhält man dieses Gas, wenn man eine Mischung von Zink und Arsen mit concentrirter Salzsäure übergießt; es wird sich dann Zinkchlorür bilden während Arsenwasserstoffgas entweicht.

Das Gas läßt sich anzünden und verbrennt mit weiß-blauer Flamme zu Wasser und arseniger Säure; wird es durch ein glühendes Rohr geleitet, so setzt sich metallisches Arsen ab und Wasserstoffgas entweicht (siehe hierüber weiter bei der Erkennung und Ermittelung des Arsens).

Außer diesem angeführten Arsenwasserstoff giebt es noch eine arsenreichere Verbindung dieser beiden Elemente, welche als ein kastanienbraunes Pulver erscheint, hier aber nicht weiter erwähnenswerth ist.

Erkennung des Arsens und dessen Verbindungen.

Werden arsenige Säure oder Arsenikſäure, so wie deren Verbindungen der innern Löthrohrflamme ausgesetzt, so verbreitet sich ein, namentlich wenn der Perle noch etwas Soda zugesetzt wird, der schon zu wiederholten Malen erwähnte knoblauchartige Geruch, wodurch sich sehr kleine Spuren erkennen lassen, wenn auch immerhin Gerüche nicht als zuverlässiges Erkennungsmittel betrachtet werden dürfen.

Die Lösungen der arsenigen Säure, so wie der neutralen Salze werden durch Schwefelwasserstoff nach und nach bei Gegenwart einer freien Säure augenblicklich und vollständig mit lebhaft gelber Farbe niedergeschlagen. Alkalische Lösungen werden jedoch nicht gefällt, der gelbe Niederschlag von Dreifach-Schwefelarsen (arsenigem Sulfid $As\ S_3$) ist in Schwefelammonium, so wie allen anderen alkalischen Schwefelmetallen löslich.

Mengt man das Schwefelarsen mit 3—4 Th. Soda, unter Zusatz von Wasser zu einem Brei an und bringt denselben nach gutem Austrocknen in einer Glasröhre, durch welche trocknes Wasserstoffgas geleitet wird, rasch zum Glühen, so wird, wenn die Temperatur hoch genug ist, alles Arsen reducirt und ausgetrieben. Einen Theil desselben erhält man in Form eines Metallspiegels in der Glasröhre, der Rest wird in dem Gas vertheilt fortgerissen, so daß dasselbe angezündet mit bläulicher Flamme brennt und auf einer der Flamme entgegengehaltenen Porzellanfläche Flecken von metallischem Arsen bildet (siehe hierüber weiter unten).

Schwefelammonium fällt ebenfalls gelbes Schwefelarsen, welches jedoch wenn die Lösungen neutral oder alkalisch sind, gelöst bleibt. Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in der wässerigen Lösung der arsenigen Säure keine Fällung oder nur eine gelblich weiße Trübung, setzt man aber ein wenig Ammoniakflüssigkeit hinzu, so entsteht ein gelber Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd ($2\ Ag\ O,\ As\ O_3$). Bei einem neutralen arsenigsauren Salze entsteht derselbe sogleich, wenn zu dessen Lösung salpetersaures Silberoxyd gesetzt wird. Schwefelsaures Kupferoxyd bewirkt unter denselben Umständen, wie das salpetersaure Silberoxyd einen gelbgrünen Niederschlag von arsenigsaurem Kupferoxyd (Scheele's Grün). Wird eine Säure oder neutrale Auflösung der arsenigen Säure oder irgend einer Verbindung derselben mit Zink, Wasser und Schwefelsäure zusammen, so bildet sich der oben erwähnte Arsenwasserstoff. Um denselben zu erzeugen, bringt man die oben erwähnten Materialien zur Wasserstoffgas-Erzeugung in eine Gasentbindungsflasche (siehe Fig. 14 und 18 Bd. I). Die Schwefelsäure gießt man durch die Trichterröhre r ein und später durch dieselbe Röhre die auf auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas läßt man durch einen

Chlorcalciumrohr streichen und nachdem hinreichende Zeit zum Austreiben atmosphärischer Luft gestattet worden ist, zündet man es an, indem man eine Porzellanplatte gegen die Flamme drückt. Zeigt sich nun, nachdem das Gas eine Zeit lang gebrannt hat, kein schwarzer Fleck, so ist das ein Zeichen, daß das angewandte Material, Schwefelsäure und Zink frei von Arsen sind. Um hiervon jedoch völlige Gewißheit zu haben, erhitzt man einen Theil der Röhre bei l mittelst einer Weingeistlampe bis zur Rothglühhitze; setzt sich dann in der Glasröhre auch kein metallischer Anflug an, so kann man sich fest überzeugt halten, daß die Materialien frei von Arsen waren. Man gießt nun durch die Trichterröhre die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit, enthält dieselbe dann Arsen, so wird mit dem Wasserstoff gleichzeitig Arsenwasserstoff entweichen, welcher die Flamme in Folge des ausgeschiedenen in der Flamme glühenden Arsens sogleich bläulich erscheinen läßt, während sich gleichzeitig ein weißer Rauch von arseniger Säure verbreiten wird. Bringt man nun eine Porzellanflasche gegen die Flamme, so wird sich auf derselben ein bräunlich schwarzer Metallspiegel von dem noch nicht wieder oxydirten Arsen abscheiden. Erhitzt man die Röhre bei l, so wird sich in der Röhre bei m ein schöner Metallspiegel ablagern.

Da sich jedoch Antimonwasserstoffgas ähnlich verhält und angezündet ebenfalls einen Metallspiegel auf einer dem brennenden Gase entgegengehaltenen Porzellanfläche schwarzen Metallanflug absetzt, so kann unter Umständen diese Aehnlichkeit zu Irrigem Veranlassung geben, jedoch ist der Antimonspiegel schwärzer und matter als der bräunlich-schwarze glänzende Arsenanflug. Außerdem unterscheidet sich dieser letztere aber besonders, dadurch von jenen, daß er von Chlornatronlösung (unterchlorigsaures Natron mit Chlornatrium, durch Versetzen einer Chlorkalklösung mit etwas überschüssigem kohlensaurem Natron und Filtrum zu erhalten) sogleich aufgelöst wird, während Antimonflecken nicht oder erst nach langer Zeit aufgelöst werden. Legt man ein Stück mit Wasser benetzten Phosphor in ein Porzellanschälchen und deckt man über dieselbe die Porzellanfläche mit den Arsenflecken, so werden diese rasch verschwinden, wogegen Antimonflecken nur sehr langsam verschwinden werden. Betupft man die Arsenflecken mit Salpetersäure, so werden sie sich rasch auflösen und in der Lösung durch salpetersaures Silberoxyd, wenn man Ammoniakdunst auf die Lösung einwirken läßt, den erwähnten gelben Niederschlag erzeugen. Einige Tropfen Schwefelwasserstoff werden einen gelben Niederschlag hervorbringen und schwefelsaures Kupferoxyd wird grün fällen. Ebenso wird sich auch der in der Glasröhre gebildete Metallspiegel verhalten müssen. — Eine Auflösung von etwaigen Antimonflecken würde diese erwähnten Kennzeichen nicht liefern.

Bringt man ferner in die Spitze eines ausgezogenen Glasröhrchens

ein Körnchen arseniger Säure und schiebt darüber ein Stückchen frisch ausgeglühte Kohle, erhitzt dieses und dann die arsenige Säure, so wird diese reducirt werden und es wird sich ein Spiegel von metallischem Arsen in der Röhre bilden, welcher wenn man die Röhre an dieser Stelle abschneidet, erhitzt den erwähnten sehr charakteristischen knoblauchartigen Geruch liefern wird.

Eine sehr empfindliche Probe auf arsenige Säure, besteht ferner darin, daß man die Lösung derselben mit essigsaurem Kali abdampft und die trockne Masse in einer Glasröhre erhitzt. Ist der geringste Arsenik vorhanden, so entwickelt sich ein höchst unangenehmer, dem fauler Fische recht ähnlicher, an scharfe Zwiebeln erinnernder Geruch. Derselbe rührt von einer Verbindung her, die den Namen Alkarsie (Kakadyloxyd) führt und früher Cadet's rauchende Flüssigkeit genannt wurde.

Werden endlich arsenige Salze, arsenige Säure oder Schwefelarsen mit einem Gemenge von gleichen Theilen trockner Soda und Cyankalium zusammengeschmolzen, so wird alles Arsen, und je nach der Natur diese reducirt. Man bringt zu dem Ende die trockne Arsenverbindung in eine an dem einen Ende zu einer Kugel ausgeblasene Glasröhre, überschüttet sie mit der sechsfachen Menge des oben erwähnten trocknen Gemenges und erhitzt die Röhre über eine Weingeistlampe, wodurch dann ein sehr schöner Metallspiegel von Arsen erhalten wird.

In den angesäuerten Lösungen der Arsensäure oder deren Salzen, wird durch Schwefelwasserstoff ein gelber Niederschlag von Fünffach-Schwefelarsen (Arsensulfid $As\ S_5$) erzeugt. Schwefelammonium verwandelt die Arsensäure in Schwefelarsen, welches in Lösung bleibt, bei Zusatz einer Säure aber abscheidet. Ein durch schwefelsaures Kupferoxyd unter den bei der arsenigen Säure angegebenen Umständen erzeugter Niederschlag ist blaugrün. Salpetersaures Silberoxyd fällt rothbraun wenn die bei der arsenigen Säure angegebenen Umstände berücksichtigt werden und dieser Niederschlag ist zum Unterschiede von der arsenigen Säure besonders charakteristisch.

Was die Trennung und Scheidung des Arsens anbetrifft, so kann hier nur auf technische Anwendbarkeit und einfachere Methoden Rücksicht genommen werden, indem die verwickelten natürlich in analytischen Werken zu suchen sind und von dem Zweck dieses Werkes zu sehr abweichen, wie dieses auch von der Ausmittelung des Arsens bei Vergiftungsfällen gesagt werden muß.

Um eine Lösung der Arsensäure zu bestimmen, kann man zu derselben eine geringe Menge frisch gefälltes Bleioxyd setzen und damit zur Trockne eindampfen, den Rückstand in einem Porzellantiegel bis zum Anfange des Rothglühens erhitzen und dann wägen; der Mehrbetrag des Gewichts als das

angewandte Bleioxyd ist Arsensäure, die im Rückstande als arsensaures Bleioxyd enthalten ist, jedoch dürfen sich bei Anwendung dieser Methode keine Substanzen in der Lösung befinden, welche feuerbeständig sind, oder mit Bleioxyd feuerbeständige Verbindungen bilden. — Arsenige Säure läßt sich unter gleichen Umständen bestimmen, jedoch muß dem Bleioxyd Salpetersäure zugesetzt werden. Durch Eindampfen, Glühen und Wägen des Rückstandes erreicht man seinen Zweck, denn die arsenige Säure wird leicht in Arsensäure umgewandelt, und aus der erhaltenen Menge derselben läßt sich die der arsenigen Säure berechnen. Die Arsensäure läßt sich ferner sehr bequem als arsensaure Ammoniak-Talkerde bestimmen, und da sich arsenige Säure in einer Flüssigkeit sehr leicht in Arsensäure verwandeln läßt, und sich aus Schwefelarsen ebenfalls leicht eine Flüssigkeit darstellen läßt, welches alles Arsen als Arsensäure enthält, so ist die Fällung als arsensaure Ammoniak-Talkerde von sehr allgemeiner Anwendbarkeit. Um die arsenige in Arsensäure überzuführen giebt man zu derselben erst Salzsäure und dann nach und nach in kleinen Antheilen, chlorsaures Kali und erwärmt mäßig. — Die Flüssigkeit wird dann mit Ammoniakflüssigkeit und Talkerdelösung versetzt. — Schwefelarsen läßt sich durch Königswasser oder ebenfalls mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, unter einer so lange dauernden mäßigen Erwärmung oxydiren, bis der sich abscheidende Schwefel eine rein gelbe Farbe erkennen läßt.

Die Trennung der Säuren des Arsens von Alkalien läßt sich sehr leicht ausführen, indem man die Arsensäure, Ammoniakflüssigkeit und Talkerde fällt, nachdem natürlich, wenn arsenige Säure mit Alkali verbunden war, zuvor auf obige Weise in Arsensäure verwandelt worden ist. Von den alkalischen Erden, Erden und denjenigen Metallen, welche durch Schwefelwasserstoffgas aus der sauren Lösung nicht gefällt werden (Mangan-, Eisenoxyd, Kobaltoxydul, Zinkoxyd), trennt man von dem Arsen mittelst des erwähnten Gases, welches in die mit Hülfe von Salzsäure hergestellte stark verdünnte Lösung eingeleitet wird. Man thut aber wohl, das dadurch erhaltene Schwefelarsen nicht damit zur Berechnung zu verwenden, sondern zu Arsensäure zu oxydiren. Die Trennung des Arsens von denjenigen Oxyden, welche durch Schwefelwasserstoff, aus der sauren Lösung gefällt werden, deren Schwefelmetalle aber in Schwefelammonium unlöslich sind (Blei, Kadmium, Kupfer, Quecksilber, Wismuth) läßt sich durch Schwefelammonium bewerkstelligen, nachdem man zuvor die saure Lösung durch Zusetzen von Ammoniakflüssigkeit ammoniakalisch gemacht hat. — Man setzt dann eine hinreichende Menge Schwefelammonium zu dieser Lösung, digerirt bei erhöhter Temperatur, sammelt den Niederschlag der ungelösten Schwefelmetalle und wäscht denselben mit Schwefelammonium versetztem Wasser aus. Das

aus Schwefelammonium bestehende Filtrat enthält das Schwefelarsen in Lösung, welches sich durch Salzsäure fällen läßt.

Nach Bloxam gelingt die Scheidung des Arsens vom Kupfer (in Gestalt von Schwefelverbindungen) durch Schwefelammonium nicht mehr, wenn eine Legirung z. B. auf 90 oder 100 Th. Kupfer 1 Th. Arsen enthält. Nach Field soll man in einem solchen Falle selbst aus sehr stark saurer Lösung das Kupfer durch Oxalsäure als oxalsaures Kupferoxyd fällen können.

In dem Filtrat entsteht durch Zusatz von Schwefelammonium nur ein geringer Niederschlag von Schwefelkupfer und die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält alles Arsen, welches durch Schwefelarsen fällbar ist. — Das Arsen ist auf diese Weise bei dem Verhältniß von 0,8 Th. auf 100 Kupfer nachweisbar.

Für technische Zwecke, z. B. bei Legirungen von Silber, Quecksilber, Blei, Wismuth, Zink, Eisen oder Nickel, in denen Arsen enthalten und von den anderen Metallen zu trennen ist, verfährt man jedoch einfach auf folgende Weise. Die gepulverte Metallmasse wird mit dem doppelten Gewicht kohlensauren Natrons und dem $2^1/_2$fachen Gewicht Salpeter gemengt und in einem Tiegel geglüht. Das Arsen geht dann beim Behandeln der geschmolzenen Masse mit heißem Wasser in Lösung; die genannten Metalle bleiben ungelöst. Die Lösung, im Fall sie nicht Zinn oder Antimon enthält wird mit etwas Salpetersäure und Salzsäure versetzt, gekocht, sodann eine Lösung von Weinsäure im Ueberschuß, Aetzammoniak und schwefelsaure Talkerde zugesetzt, wodurch die Arsensäure als arsensaure Ammoniak-Talkerde nieder fällt. Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag wird mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet, bis er nichts mehr von seinem Gewicht verliert. — 44,4% des Gewichts sind als Arsen in Rechnung zu bringen.

Befinden sich etwa Platin und Gold in der Legirung, so können diese erst entfernt werden, indem man die Legirung mit Salpetersäure behandelt, in welchen die beiden edlen Metalle nicht, die anderen aber gelöst werden. Oder man behandelt die Lösung mit Königswasser und fällt die edlen Metalle auf die beim Gold und Platin angegebene Weise durch Salmiak und Eisenvitriol.

Schwieriger ist indessen die Trennung des Arsens von Zinn und Antimon. — Hat man eine solche Legirung, so kann man dieselbe, nachdem sie gewogen worden, mit Salzsäure oxydiren und weiter verfahren wie es unter „Antimon" angegeben worden und schließlich die Arsensäure als arsensaure Ammoniak-Talkerde ꝛc. bestimmen (siehe Erkennung und Bestimmung des Antimons).

Für eine Legirung von Arsen und Antimon ist auch empfohlen worden,

jene einer Atmosphäre von Wasserstoffgas auszusetzen und in derselben bis zum Rothglühen zu erhitzen. Man wählt dazu eine Glasröhre mit einer Kugel, welche mit dem Wasserstoffgas-Entwicklungsapparat in Verbindung gesetzt wird. Ist der Apparat mit Gas gefüllt, so erhitzt man die Kugel, in welcher sich die Legirung so lange mittelst einer Weingeistlampe, bis sich kein metallisches Arsen mehr in derselben ablagert. Das Metall wird alsdann mittelst der Weingeistlampe weiter ausgetrieben, bis nichts mehr davon zurückbleibt, die Kugel oder vielmehr die mit einer Kugel versehene Glasröhre wird dann mit dem Rückstande von metallischem Antimon gewogen und der Verlust liefert die Menge des Arsens.

Zu große Hitze darf indessen nicht angewendet werden, weil sich sonst auch Antimon verflüchtigt. (Zu diesem Versuch läßt sich der beim Wasserstoffgas zu Reductionen angegebene Apparat (Fig. 18 S. 43 Bd. I) benutzen.

Da das Gediegen-Arsenik fast immer kleine Mengen Antimon enthält, so kann auch hierfür diese Methode Anwendung finden.

In einer Legirung, welche Zinn und Arsen enthält, lassen sich diese beiden Elemente durch Oxydation mittelst Salpetersäure, nachherigem Bestimmen des Zinnoxyds und der gebildeten Arsensäure auf oben angegebene Weise ermitteln, wiewohl diese Methode eine große Schärfe nicht hat, da Arsensäure leicht von Zinnoxyd zurückgehalten wird. Genauer verfährt man daher bei einer etwa vorliegenden Legirung von Zinn und Arsen, wenn man dieselbe in fein zertheiltem Zustande in einem geräumigen Porzellantiegel mittelst Salpetersäure oxydirt; die oxydirten Metalle in einer Kugelröhre einem Strom von trockenem Schwefelwasserstoffgas aussetzt und darin erhitzt. Es entweichen hierbei Schwefel und Schwefelarsen, welche man mit Hülfe einer Weingeistlampe, so weit es geht, in Ammoniakflüssigkeit treibt, in welche man den Schenkel der Röhre hineintauchen läßt. Nimmt man nun keine Entweichung von flüchtigen Producten mehr wahr, so schneidet man den Theil der Röhre, in welchem sich das Sublimat befindet, ab, löst dieses in Kalilauge, vereinigt diese Lösung mit der ammoniakalischen Flüssigkeit, verjagt den Ueberschuß von Ammoniak durch Erhitzen, säuert vorsichtig mit Salzsäure an und oxydirt das Schwefelarsen durch chlorsaures Kali; filtrirt dann den abgeschiedenen Schwefel ab und fällt die Arsensäure als arsensaure Ammoniak-Talkerde. Das in der Kugel befindliche Schwefelzinn wird durch Rösten, unter Zusatz von Salpetersäure in Zinnoxyd verwandelt und als solches bestimmt.

Tellur.

Dieses Metall findet sich in der Natur sehr sparsam, äußerst selten gediegen und als Blättererz, Tellurwismuth und als Tellursilbergold (Schrifterz.)

Gediegen-Tellur findet sich meistens in kleinen sechsseitigen Prismen, zinnweiß, metallglänzend und auf Papier einen schwärzlichen Strich lassend, von 6,1—6,4 spec. Gew. mit Spuren von Eisen und Gold auf Gängen, im Sandstein von Facebay in Siebenbürgen.

Blättererz (Blättertellur) findet sich bleigrau, metallglänzend von 7,0 — 7,7 spec. Gew., in erdigen, quadratischen Prismen oder eingesprengt in Blättchen oder blätterigen Massen in Siebenbürgen, Schweinitz, am Altai, Amerika. Chemische Zusammensetzung nach Berthier: 63,1 Blei, 13,0 Tellur, 6,7 Gold, 1,0 Kupfer, 11,7 Schwefel, 4,5 Antimon, nach Schönbein: 51 Blei, 9 Gold, 30 Tellur, 1 Kupfer und Silber, 9 Schwefel. Tellurblei ($Pb\ Te$) mit etwas Tellursilber gemengt (60,35 Blei, 1,28 Silber, 38,87 Tellur) findet sich am Altai.

Tellursilber, mit 37% Tellur und 62% Silber findet sich am Altai und Nagyag in Siebenbürgen. Es wird auf Silber benutzt.

Tellursilberblei (Weißtellurerz) silberweiß ins Gelbliche und Röthliche findet sich meistens in nadelförmigen Prismen zu Nagyag. Enthält nach verschiedenen Analysen etwa 44—55% Tellur, 24—29 Gold, 2—14% Silber, 2,13 Blei, 2—8 Antimon, je nach den verschiedenen Varietäten. Es wird auf Gold und Silber benutzt. Tellursilbergold, (Schrifterz) hellstahlgrau (60 Tellur, 30 Gold, 10 Silber) von 8,28 spec. Gew. findet sich zu Offenbanya in Siebenbürgen. Tellurwismuth, derb, blätterig, hellstahlgrau, metallglänzend von 7,5 spec. Gew. findet sich zu Schemnitz in Ungarn. Chemische Zusammensetzung: 59,66 Wismuth, 35,86 Tellur und 4,48 Schwefel nebst Spuren von Silber.

Das metallische Tellur ist silberweiß, glänzend, spröde, von 6,2578 spec. Gew., schmilzt leichter als Antimon, schwerer als Blei. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit purpurrother Farbe auf und scheidet sich beim Vermischen der Lösung mit Wasser als fein zertheiltes Pulver aus. An der Luft erhitzt verbrennt es mit blauer Flamme, von Salpetersäure wird es zu telluriger Säure oxydirt. Aus dem Tellurwismuth gewinnt man es, indem man das Erz mit kohlensaurem Natron und Oel vermischt bis zum Weißglühen erhitzt. Das Wismuth scheidet sich metallisch ab, während sich Tellurnatrium und Schwefelnatrium bilden. Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgezogen und die Flüssigkeit der Luft ausgesetzt, wodurch sich das Tellur abscheidet. Aus dem Tellursilber läßt sich das Tellur abscheiden, wenn man das Erz in Salpetersäure löst, das Silber durch Salzsäure fällt, die Flüssigkeit, zur Entfernung der Salpetersäure zur Trockne eindampft, den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auflöst und die entstandene Auflösung mit schwefligsaurem Kali fällt. Auf diese Weise läßt sich auch das Tellur aus dem Tellur-

blei abscheiden, indem man das Blei aus der salpetersauren Lösung durch Schwefelsäure entfernt.

Zur Gewinnung des Tellurs im Großen aus den siebenbürgischen Golderzen ist folgendes Verfahren angegeben worden. Die in feinen Schlich verwandelten Erze werden mit verdünnter Salzsäure behandelt um die kohlensauren Salze auszuziehen. Alsdann wird der so vorbereitete Schlich in das dreifache Gewicht concentrirter Schwefelsäure eingetragen, welche zuvor in einen gußeisernen Kessel eingegossen worden ist. Es tritt nun sogleich eine Einwirkung ein; man erhitzt später zum Kochen bis das Entweichen von schwefliger Säure aufgehört hat. Die zersetzte Masse wird in einen bleiernen mit salpetersäurehaltigem Wasser gefüllten Kasten gegeben, um das Silber zu fällen und tellurige Säure zu lösen. Die Flüssigkeit wird nach dem Klären von dem Bodensatz mittelst bleierner Heber abgezogen. Das in der Flüssigkeit befindliche Tellur wird durch metallisches Zink gefällt, von diesem abgestrichen, dann mit heißem Wasser ausgewaschen, zur Entfernung von Zink mit verdünnter Salzsäure digerirt und nochmals gewaschen, getrocknet und geschmolzen. — Das auf diese Weise dargestellte Tellur enthält jedoch noch Antimon, Arsen, etwas Kupfer und ziemlich viel Blei. Zur Vermeidung dieser Verunreinigung würde demnach dem Zink zur Fällung schweflige Säure vorzuziehen sein. Das specifische Gewicht des Tellurs, welches in einem Strom von Wasserstoffgas destillirt und geschmolzen war, entsprach 6,180.

Verbindungen des Tellurs.

Das Tellur vereinigt sich mit dem Sauerstoff zu telluriger Säure und zu Tellursäure.

Tellurige Säure (Telluroxyd Te O_2); in 100 Th. 80,05 Tellur und 19,95 Sauerstoff. Diese Säure tritt in zwei verschiedenen Abänderungen auf: 1) als eine wasserfreie, weiße, krystallinisch-körnige, welche in Wasser sehr wenig löslich ist, beim Erhitzen vorübergehend gelb wird, zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt, flüchtig ist, sich in Säuren wenig, aber in ätzenden Alkalien auflöst; 2) als ein Hydrat, weiß, leicht, von scharf metallischem Geschmack, in Wasser wenig löslich. Wird die Lösung über 40° erwärmt, so setzt sich körnige Säure ab, wie dies auch beim Trocknen der Fall ist. Sie löst sich in Säuren, in Aetzammoniak und kohlensauren Alkalien. Sie bildet mit Basen tellursaure Salze, spielt aber auch gegen Säuren die Rolle einer Basis, weshalb sie auch wohl als Telluroxyd bezeichnet wird.

Die wasserfreie Säure entsteht beim Verbrennen des Tellurs und kann durch Trocknen der wasserhaltigen, sowie durch Erwärmen der wässerigen

Auflösung derselben bis zu 40° erhalten werden. — Auch aus der Auflösung der wasserhaltigen Säure mit Salpetersäure scheidet sich die wasserfreie Säure sehr bald, noch rascher beim Erwärmen aus.

Die wasserhaltige Säure oder das Hydrat erhält man durch Auflösen von Tellur in Salpetersäure. Gießt man diese Auflösung sogleich in Wasser, so scheidet sich die Säure als Hydrat in Gestalt weißer Flocken aus.

Tellursäure $Te\,O_3$; in 100 Th. 72,78 Tellur und 27,22 Sauerstoff bildet in wasserhaltigem Zustande große durchsichtige, sechsseitige Krystalle, welche 23,5% Wasser enthalten, der Formel $Fe\,O_3 + 3\,H$ entsprechen, sich langsam in Wasser lösen, Lackmus röthen und durch Verdampfen der wässerigen Lösung der Säure erhalten werden. Beim Erwärmen bis zu 160° verlieren die Krystalle Wasser, werden undurchsichtig und bilden dann ein Hydrat, welches $Te\,O_3$, HO entspricht. Bei schwachem Glühen aber gehen sie in wasserfreie Tellursäure über, welche dann als pomeranzengelbe Masse erscheint, die weder in Wasser, Kalilauge, kalter Salzsäure, noch in heißer Salzsäure löslich ist, beim Erhitzen Sauerstoff entweichen läßt und in tellurige Säure übergeht. — Die Tellursäure bildet mit Basen Salze. Man gewinnt die Tellursäure durch Schmelzen der tellurigen Säure mit Salpeter. Nach Oppenheim soll man zum Zweck der Darstellung der tellurigen Säure 1 M. G. kohlensaures Kali und 1 M. G. Kalihydrat zusammenschmelzen, die Lösung mit Chlorbarium fällen und den tellursauren Baryt mit Schwefelsäure zersetzen; — durch Umkrystallisiren wird die Tellursäure rein erhalten; der Rest der in SO_3 gelösten Tellursäure wird durch Alkohol ausgefällt. Bei rascherem Eindampfen erstarrt die Tellursäure als glasige Masse; bei langsamem Verdunsten scheidet sie sich in Krystallen von 2,340 spec. Gew. aus.

Tellurwasserstoff H Te; (in 100 Th. 98,458 Tellur und 1,542 Wasserstoff,) ein farbloses, Schwefelwasserstoff ähnlich riechendes Gas, welches Lackmus röthet, vom Wasser verschluckt wird und angezündet mit bläulicher Flamme zu Wasser und arseniger Säure verbrennt. Wird die Lösung des Gases in Wasser der Luft ausgesetzt, so wird sie von sich abscheidendem Tellur braun gefärbt. Das Gas wird durch Auflösen einer Legirung von Tellur mit Zinn oder Zink oder einer Verbindung von Natrium mit Tellur in Salzsäure entwickelt; Tellurzink und Tellurzinn erhält man namentlich durch Zusammenschmelzen der betreffenden Metalle aus Tellur erhalten.

Mit Schwefel läßt sich das Tellur in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen. Telluriges Sulfid, $Te\,S_2$, wird als brauner Niederschlag erhalten, wenn man durch eine Auflösung von telluriger Säure Schwefelwasserstoffgas leitet. — Dreifach Schwefeltellur, $Te\,S_3$ scheidet sich in schwachgrauen metallglänzenden Flocken ab, wenn eine mit Schwefelwasserstoffgas gesättigte Lösung von Tellursäure in einer verschlossenen Flasche längere Zeit an einen

warmen Ort gestellt wird. Was die Erkennung des Tellurs und dessen Verbindung anbetrifft, so ist für ersteres die sich beim Verbrennen desselben an der Luft bildende blaue Flamme mit grünem Rande und die dabei erfolgende Ausstoßung eines weißen, schwach unangenehm säuerlich riechenden Rauchs, characteristisch. Verbindet sich damit ein faulem Rettig ähnlicher Geruch, so war, wie es häufig der Fall ist, auch Selen zugegen. Tellurige Säure wird in der einen Flamme auf Kohle leicht reducirt, das reducirte Metall verflüchtigt sich, indem es sich wieder oxydirt, und beschlägt dann die Kohle mit weißem Rauch; mit Borax und Phosphorsalz liefert sie farblose Gläser; die tellursauren Salze verpuffen vor dem Löthrohr auf der Kohle zu Tellurmetall.

Zur Erkennung der Tellurerze läßt sich (nach Kobell) das Verhalten der Schwefelsäure zum Tellur anwenden. Man erwärmt das Mineralpulver in einer Probirröhre mit concentrirter Schwefelsäure, wo Gediegen-Tellur Sylvanit und Tetradymit die Säure gleich bei der ersten Einwirkung roth färben; bei stärkerem Erhitzen verschwindet die Farbe wieder. Vermischt man die rothe Flüssigkeit mit Wasser, so entfärbt sie sich unter Ausfällung von schwärzlich-grauem Tellur. — Blättererz bildet mit starker Schwefelsäure eine trübe bräunliche Flüssigkeit, welche beim Arsen hyancinthfarbig wird und mit Wasser ebenfalls eine Fällung von Tellur giebt.

Titan.

Das Titan, ein ebenfalls ziemlich seltenes Metall, findet sich nicht gediegen in der Natur, sondern nur in Verbindung mit Sauerstoff als Titanoxyd oder Titansäure und als solche wieder mit Eisen, Kalk, Cerium u. s. w. verbunden. Die merkenswerthesten Mineralien sind: Rutil, Anatas, Titanit oder Sphen und das Titaneisen, welches unter verschiedenen Benennungen, Ilmenit, Menakan, Iresin, Nigrin vorkommt.

Rutil oder Schörl findet sich krystallisirt mit der Grundform des quadratischen Prismas, derb, nadelförmig, eingesprengt von blutrother ins Hyancinthrothe, Gelbe und Braune übergehender Farbe, metallglänzend, durchscheinend bis undurchsichtig 4,21—4,29 spec. Gew. auf Gängen des Urgebirges, im Salzburgischen, Innsbruck, am Gotthard, in der Pfalz, Kärnthen, Steiermark. Zusammensetzung: Titansäure ($Ti\ O_2$) mit etwas Eisenoxyd, Mangan und Kieselerde. Nigrin oder Eisentitan ist mit Eisenoxyd und 3,0 Manganoxydul gemengt Rutil: 87,0 Titansäure, 9,0 Eisenoxydul, 3,0 Manganoxydul.

Anatas, mit der Grundform des spitzen quadratischen Octaëders von nelkenbrauner, gelblicher, röthlichbrauner Farbe, findet sich theils in losen

Körnern, theils in einzelnen Krystallen von 3,82 spec. Gew. im Gneiß und Glimmerschiefer, Granit, Grünstein, meistens in Gängen in Dauphinée, Graubünden, am Gotthard, Fichtelgebirge 2c. — Titansäure = Ti O_2 — Brookit, ebenfalls reine Titansäure mit etwas Eisenoxyd von 4,13—4,16 spec. Gew. von braunrother Farbe, zum Theil in schönen Krystallen mit der Grundform der geraden rhombischen Säule.

Titanit oder Sphen von brauner hyancinthrother gelber und grüner Farbe, von Diamant-Fettglanz mit der Grundform des schiefen rhombischen Prismas, findet sich vorzugsweise im Ur- und Uebergangsgebirge, am Gotthardt, in Tyrol, im Salzburgischen, bei Schmallenberg und Oberwiesenthal in Sachsen, bei Dresden und Meißen, Passau, am Kaiserstuhl bei Zellau, in Böhmen, Schweden, Norwegen. Zusammensetzung des Sphen vom Gotthard: 33,3 Titansäure, 28,0 Kieselsäure, 32,2 Kalk — demnach titan- und kieselsaurer Kalk.

Titaneisen (Ilmenit, Menakan, Iserin) schwarz ins Pechschwarze, metallischglänzend, in krystallinischen und derben Massen, schwach magnetisch, findet sich im Salzburgischen, im Urgebirge, im Flußsande, in Schottland, in Baiern, in Schlesien, Kornwall, Ilmengebirge, Schweden, Norwegen. Zusammensetzung ist sehr wechselnd, wie folgende Beispiele lehren:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Titansäure	59,00	14,16	46,92	43,24	50,12
Eisenoxyd	4,25	75,0	10,74	28,66	2
Eisenoxydul	36,00	10,04	37,86	27,91	48,98
Manganoxydul	1,65	0,80	2,73	——	——
Talkerde	——	——	1,41	——	——

Nro I. Titaneisen von Gastein (Kibdelophan). Nro. II. Titaneisen von Aschaffenburg derb, von 14,78 spec. Gewicht. Nro. III. Ilmenit, (Ilmensee bei Miask), schwach magnetisch von spec. Gew. wie Nro. II. Nro. IV. Menekan von Egersund, derb, spaltbar, eisenschwarz. Nro. V. Iserin von der Isarwiese; — schwarz, meistens abgerundete Octaëderkörner. Sämmtliche Titaneisen werden, wo sie in kleinen kupferrothen, würfelförmigen Krystallen vorgefunden wird, welche man früher für metallisches Titan hielt.

Das metallische Titan stellt ein dunkles, graues, unkrystallinisches Pulver dar, welches an der Luft erhitzt mit außerordentlichem Glanze verbrennt. In eine Flamme gestreut verbrennt es mit äußerst glänzenden sternförmigen Funken, in Sauerstoffgas erhitzt, mit einem blitzähnlichen Feuer. Es zersetzt das Wasser und entwickelt schon bei 100° aus Wasser, Wasserstoffgas. Von Salzsäure wird es unter Wasserstoffgasentwicklung gelöst.

Man stellt das Titan durch Reduction mit Kohlenpulver, reiner aber durch Erhitzen von Chlortitankalium mit Kalium in einem bedeckten Platin-

tiegel über der Weingeistlampe dar. Die Reduction erfolgt unter lebhafter Feuerscheinung. Die erkaltete Masse wird mit vielem Wasser übergossen, die leichtern titansäurehaltigen Antheile werden abgeschlämmt und das grauschwarze Pulver mit lauwarmem Wasser abgewaschen. — Nach Wöhler und Deville wird bei Reduction von Titan aus seinen Verbindungen vielfach nicht metallisches Titan, sondern Stickstofftitan erhalten. — Titansäure in einem Gemenge von Wasserstoffgas und Stickgas bis zum starken Glühen erhitzt, liefert indessen eine grauschwarze Masse, die keinen Stickstoff enthält.

Verbindungen des Titans.

Als Verbindungen des Titans mit dem Sauerstoff sind das Titanoxyd (Titansesquioxydul) und die Titansäure aufzuführen. Denn ein Titanoxydul Ti O kennt man noch nicht genau.

Titanoxyd oder Titansesquioxydul ($Ti_2\ O_3$; in 100 Th. 67,7 Titan und 32,3 Sauerstoff) stellt ein schwarzes Pulver dar, welches durch Salpetersäure und Salzsäure nicht angegriffen wird. Man erhält es, indem man völlig trocknes Wasserstoffgas bei Glühhitze über Titansäure leitet.

Titansäure $Ti\ O_2$; in 100 Th. 61,2 Titan und 38,8 Sauerstoff, findet sich in der Natur als Rutil, Brookit, Anatas und findet sich demnach in drei verschiedenen Formen (siehe weiter oben). Künstlich abgeschieden bildet sie in wasserhaltigem Zustande als Hydrat ($3\ Ti\ O_2\ 5\ HO$) aus ihren Lösungen gefällt eine weiße gallertartige Masse, welche sich auch im getrockneten Zustande in verdünnten Säuren auflöst, wenn bei der Darstellung jede Temperaturerhöhung vermieden wird. Von kohlensauren Alkalien wird das frisch gefällte Hydrat ebenfalls aufgelöst und verwandelt sich durch Glühen in wasserfreie Säure, die ein weißes schwer schmelzbares, beim Erhitzen vorübergehend gelb werdendes Pulver darstellt, welches sich so wenig in Wasser als in Säuren mit Ausnahme der concentrirten Schwefelsäure löst. — Wird das Erhitzen des Hydrats bei erhöhter Temperatur vorgenommen, so erscheint die wasserfreie Säure in röthlich bräunlichen Stücken.

Wird das gewöhnliche Titansäurehydrat bis zu 140^0 erhitzt, so erhält man ein Hydrat mit 2 M. G. Wasser.

Die Säure läßt sich sowohl aus dem Rutil als auch dem Titaneisen darstellen. Schmelzt man fein gepulvertes Rutil mit dem doppelten Gewichte kohlensaurem Kali zusammen, so erhält man als Product ein Gemenge von kohlensaurem Kali oder titansaurem Kali mit Eisenoxyd, welches in Flußsäure gelöst wird und wodurch eine schwer lösliche Verbindung von Fluortitan mit Fluorkalium erzielt wird. Diese läßt sich mehrere Male aus heißem Wasser umkrystallisiren, wobei Fluor-Eisen größtentheils in der

Mutterlauge bleibt. Aus warm bereiteter Auflösung des Fluordoppelsalzes scheidet Ammoniak titansaures Ammoniumoxyd, welches beim Glühen wasserfreie Titansäure zurückläßt. Setzt man zu einer Lösung von titansaurem Kali Salzsäure, so erhält man das gewöhnliche Titansäurehydrat. Aus dem Titaneisen kann man die Säure ebenfalls abscheiden, wenn man das Erz mit kohlensaurem Kali zusammenschmelzt und die geschmolzene Masse mit Flußsäure behandelt, wobei das meiste Eisenoxyd titanfrei zurückbleibt. Nachdem die größte Menge des Fluortitankaliums auskrystallisirt ist, versetzt man die eisenhaltige Metalllauge mit Chlorwasser oder unterchlorigsaurem Alkali, um das Eisen höher zu oxydiren, und scheidet dann das Eisenoxyd in dem Kalk mit Ammoniak ab.

Glüht man ferner geschlämmtes Titaneisen in einer Porzellanröhre und leitet Schwefelwasserstoffgas über dasselbe hinweg, digerirt die Masse mit concentrirter Salzsäure, so löst sich das gebildete Schwefeleisen auf und Titansäure bleibt ungelöst zurück. — Durch Verbrennen von noch warmem Titan an der Luft erhält man die Titansäure sehr rein.

Nach Delffs soll man zur Darstellung von Titansäurehydrat ($Ti\,O_2 + 2\,HO$) Rutil mit dem dreifachen Gewichte kohlensauren Natrons zusammenschmelzen, die geschmolzene Masse mit Wasser ausziehen, das rückständig eisenoxydhaltige titansaure Natron, in kalter Salzsaure lösen, die Lösung allmälig mit Ammoniak bis zu schwachem Vorwalten versehen, den Niederschlag von eisenoxydhaltiger Titansäure mit Schwefelammonium schütteln, mit schwefelammoniumhaltigem Wasser auswaschen, aus dem noch feuchten Titansäurehydrat der Schwefeleisen enthaltenden Masse letzteres mit wässeriger schwefliger Säure ausziehen, das rückständige Titansäurehydrat mit kaltem Wasser auswaschen und über Schwefelsäure trocknen.

Stickstofftitan. Mit dem Stickstoff verbindet sich das Titan in mehren Verhältnissen. Leitet man über starkglühende Titansäure einen Strom von trocknem Ammoniakgas, und läßt jene darin nach längerer Einwirkung erkalten, so erhält man Stickstofftitan $= Ti\,N$ in Form eines dunkelvioletten Pulvers in 100 Th. 63,27 Titan und 36,37 Stickstoff. Chlortitan verbindet sich mit Ammoniak zu einem braunrothen pulverförmigen Körper, welcher in einem Strom von trocknem Ammoniakgas, eine kupferrothe Verbindung zurückläßt, welche $Ti_3\,N_2$ entspricht. Leitet man über dieselbe unter Erwärmen trocknes Wasserstoffgas, so bildet sich Ammoniak, welches entweicht und eine Verbindung von stark metallglänzenden Blättchen, welche $Ti\,N_3$ entspricht. — Alle diese Verbindungen verbrennen beim Erhitzen unter heftiger Feuererscheinung. — Das eben erwähnte Cyantitan — Stickstofftitan der Hochöfen entspricht $Ti\,Cy\,3\,(Ti_3\,N)$.

Schwefeltitan ($Ti\,S_2$; in 100 Th. 44,1 Titan und 55,9 Schwefel)

stellt metallisch glänzende, messinggelbe, krystallinische Schuppen dar, welche erhalten werden, wenn man einen Strom trocknes Schwefelwasserstoffgas in eine glühende Röhre leitet, in welcher sich Dämpfe von Chlortitan befinden; durch die gegenseitige Zersetzung entweicht Chlorwasserstoff und Schwefeltitan bleibt zurück, welches jedoch an feuchter Luft sich allmälig zersetzt.

Chlortitan. Von den Verbindungen des Titans mit Chlor sind nur zwei mit Sicherheit bekannt. Titanchlorid ($Ti\,Cl_2$; in 100 Th. 26,2 Titan und 73,8 Chlor) stellt eine farblose an der Luft rauchende Flüssigkeit dar, welche bei 0° einem spec. Gew. von 1,7609 entspricht, bei 136° siedet, aber bei — 25 noch nicht fest wird. Das spec. Gew. des Dampfes wurde zu 6,83 gefunden. Das Chlorid zieht, allmählig Feuchtigkeit an und erstarrt zu wasserhaltigem Chlorid, welches sich in Wasser löst.

Zur Darstellung dieser Verbindung erhält man ein inniges Gemenge von Titansäure, Kohle und Chlorgas.

Titansesquichlorür ($Ti_2\,Cl_3$); in 100 Th. 32,14 Titan und 67,86 Chlor erscheint in dunkelvioletten Schuppen von starkem Glanze und wird erhalten, indem man Wasserstoffgas mit Dämpfen von Titanchlorid durch eine glühende Röhre leitet.

Als Titangrün ist eine Farbe beschrieben worden, welche erhalten wird, wenn man Rutil mit kohlensaurem Kali zusammenschmelzt, die Masse mit kochendem Wasser aufweicht, mit Salpetersäure löst, klar abgießt und die Flüssigkeit mit gelbem Blutlaugensalz niederschlägt. 100 Th. Rutil lieferten 167 Th. Titangrün.

Die übrigen Verbindungen müssen hier übergangen werden.

Erkennung des Titans.

Die Titanverbindungen ertheilen der Phosphorsalzperle in der innern Flamme eine violette Färbung. — Die Titansäure unterscheidet man ferner von andern Substanzen sehr gut dadurch, daß, wenn sie aus ihren sauren Auflösungen durch Kochen gefällt worden ist, sie dann in Chlorwasserstoffsäure fast unlöslich wird, ferner dadurch, daß sie durch Zink in ihren Auflösungen und in gefälltem Zustande eine blaue Farbe annimmt, so wie auch dadurch, daß Galläpfelaufguß in den sauren Auflösungen der Titansäure einen Niederschlag hervorbringt, der Anfangs etwas bräunlich erscheint, nach kurzer Zeit aber blaß carminroth wird. Die aus ihrer Auflösung durch Kochen gefällte Titansäure mit Galläpfelaufguß übergossen, wird ebenfalls carminroth gefärbt.

Tantal, Niobium, Pelopium.

Diese sehr seltenen und noch weniger gekannten Elemente können hier nur kurze Andeutung finden. Sie kommen gemeinschaftlich oder einzeln im Tantalit (ein Gemenge von tantalsaurem und zinnsaurem Mangan- und Eisenoxydul), im Columbit (eine Verbindung von Pelop- und Niobsäure mit Eisenoxydul), in Samarkit (niobsaures Eisen-Manganoxyd) Yttrotantalit (dritteltantalsaure Kalk- und Yttererde mit vielem wolframsauren Eisenoxydul) 2c. vor. Diese Mineralien finden sich beim Bodensee in Baiern, Finnland, Schweden, Norwegen, Sibirien, Nordamerika.

Die genannten Metalle, welche in Verbindungen mit Sauerstoff in betreffenden Mineralien als Säuren vorkommen, stellen, soweit man es bis jetzt kennt, schwarze Pulver dar. Das Tantalmetall wird aus einer Verbindung des Fluortantals mit Fluornatrium dargestellt, von welcher 3 Th. mit 1 Th. Natrium in einem gut bedeckten eisernen Tiegel geschichtet erhitzt werden. Das als Product erhaltene in Salz- und Salpetersäure, in Königswasser unlösliche, in Flußsäure, unter Zusatz von Salpetersäure, lösliche schwarze Pulver zeigte (nicht ganz rein) nach dem Glühen in Wasserstoffgas 10,78 spec. Gew., leitet die Elektricität gut und verbrennt an der Luft mit lebhaftem Glanz unter Umrühren zu weißer Tantalsäure ($Ta\ O_2$?); in 100 Th. 81,14 Tantal und 18,86 Sauerstoff?) nach früherer Annahme: 38,497 und 11,51 Sauerstoff.

Die Tantalsäure, ein weißes geruch- und geschmackloses Pulver von 7,055 bis 7,986, nach Anderen 7,14 spec. Gew., unschmelzbar, bildet mit 11,5% Wasser ein weißes Hydrat und liefert mit Basen tantalsaure Salze. Die Säure läßt sich am besten aus dem finnländischen Tantalit darstellen, in dem bairischen ist sie mit Niob- und Pelopsäure verbunden. Zur Darstellung der Tantalsäure aus dem finnländischen Tantalit schmelzt man das feingepulverte Mineral mit der sechs- bis achtfachen Menge schwefelsauren Kalis in einem Platintiegel, zieht die Masse mit Wasser aus, wodurch die schwefelsauren Salze von Kali, Manganoxydul und Eisenoxydul gelöst werden. Zur weiteren Reinigung der unreinen Säure übergießt man dieselbe mit Schwefelammonium, behandelt sie dann mit Salzsäure. Die so erhaltene Säure enthält jedoch noch Spuren von Wolframsäure und Zinnoxyd; um sie hiervon zu befreien, schmelzt man sie mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel, behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser und die ungelöste Säure mit verdünntem Schwefelammonium. Die so gewonnene Säure enthält etwas Natron, wovon sie durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali befreit wird.

Ein Tantaloxyd soll durch eine vollkommene Reduction der Tantal-

säure mit Kohlenstaub erhalten werden können. — Tantalchlorid (in 100 Th. 49,25 Tantal und 50,75 Chlor?) stellt eine gelbe sublimirende Masse dar, welche bei 221° zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt und schon von 144° an zu einem krystallinischen Sublimat sublimirt. Es wird erhalten, indem man Tantalsäure mit Zucker oder Stärkemehl verkohlt, die verkohlte Masse bei Glühhitze mit einem Strom von Kohlensäure behandelt, hierauf unter fortdauerndem Durchleiten von Kohlensäuregas erkalten läßt und mit Chlorgas behandelt.

Das Niobium stellt ebenfalls ein schwarzes Pulver von 6,27—6,67 spec. Gew. dar und wird aus den Chlorverbindungen dieses Elements erhalten, wenn man eine derselben in einem Strom von Ammoniakgas erhitzt. Am besten erhält man es aus den Verbindungen von Fluorniobium mit Fluoralkalimetallen. Das Niobium geht mit Sauerstoff zahlreiche Verbindungen ein, deren man bis jetzt sieben verschiedene kennen will. Als Niobsäure findet sich das Niobium in dem Columbit, übrigens ist sie im reinen Zustande noch nicht bekannt. Nach früheren Angaben besitzt sie eine weiße Farbe, wird beim Erhitzen vorübergehend gelblich, entzündet sich beim Glühen und entspricht einem spec. Gew. von 4,66—5,25. Sie verbindet sich leicht mit Alkalien. Uebrigens sind selbst die meisten Resultate angestellter Untersuchungen über diese Elemente und deren Verbindungen noch nicht klar und die Pelopsäure wird für eine Oxydationstufe jenes Metalls gehalten.

Wolfram.

Das Wolfram oder Tungsteinmetall findet sich spärlich in der Natur, niemals gediegen, sondern als Wolframsäure vor und vorzugsweise in dem Tungstein oder wolframsauren Kalk und im Wolframmineral (wolframsaures Eisen und Manganoxydul).

Der Tungstein mit der Grundform des quadratischen Oktaëders von grauer, gelblichweißer ins Bläuliche übergehender Farbe, flach muscheligem Bruche 6,0 bis 6,1 spec. Gew. findet sich im Urgebirge, ersterer mit Zinnstein zu Schlackenwalde in Böhmen, Zinnwalde (Ehrenfriedersdorf in Sachsen, im Salzburgischen, England, Frankreich, Nordamerika. Zusammensetzung: Wolframsaurer Kalk; — ($Ca\,O\,W\,O_3$); 77,75 Wolframsäure, 17,60 Kalkerde, 3,00 Kieselerde nach Anderen 80,417 Wolframsäure und 19,400 Kalk.

Wolfram von grauer und eisenschwarzer Farbe, metallischglänzend, undurchsichtig 7,1 — 7,4 spec. Gew. derb und krystallisirt, findet sich bei Ehrenfriedersdorf und Altenburg, Schlackenwalde, Straußberg und Neudorf am Harz, Steiermark, England, Frankreich und Schottland ꝛc. Wolfram

aus Kumberland zeigte sich zusammengesetzt aus 18,320 Eisenoxydul, 6,220 Manganoxydul, 78,775 Wolframsäure. Wolfram von Zinnwalde = 12,17 Manganoxydul 8,73 Eisenoxydul, 2,27 Kalkerde, 75,62 Wolframsäure, 1,89 Titansäure, 0,31 Wasser.

Das Wolframmetall ist eisengrau, spröde, sehr hart von 17,6 spec. Gew. höchst strengflüssig in der Luft unveränderlich, durch Säuren nur schwer oxydirbar. Als Pulver in der Luft erhitzt, verbrennt es ebenfalls zu derselben Oxydationsstufe. Gewöhnlich erhält man es als dichtes, graues Pulver durch Reduction der Wolframsäure mittelst Wasserstoffgas in einer Glas- oder Porzellanröhre bei Rothglühhitze. Auf diesem Wege ist es aber auch in neuerer Zeit in Gestalt krystallinischer Körner gewonnen, welche beim Reiben Metallglanz zeigten, im höchsten Brennfeuer nie schmelzbar waren, aber durch 200 Bunse'sche Elemente zum Schmelzen gebracht wurden.

Auch aus Chlorwolfram läßt es sich durch Wasserstoffgas reduciren und erscheint als dichter, glänzender Metallspiegel. Das so erhaltene Wolfram von 16,54 spec. Gew. wird von keiner Säure angegriffen, ebensowenig von Königswasser, Kalilauge 2c. aber eine Mischung der letzteren mit unterchlorigsaurem Natron löst dieselbe leicht.

Ferner läßt sich das Wolfram durch Reduction mittelst Wasserstoffgas aus krystallisirtem zweifach wolframsauren Kali erhalten, indem man durch Ausziehen des neutralen Salzes den Rückstand mit Wasser behandelt. Das auf diese Weise dargestellte Wolfram ist ebenfalls weit glänzender; das durch Reduction der Wolframsäure erhaltene Pulver soll einem spec. Gew. von 18,26 entsprechen. Endlich kann man das Wolframmetall auch durch Reduction der Wolframsäure mittelst Kohle erhalten. — Durch Einwirkung des Dampfes von reinem Chlorwolfram auf Natrium, bei erhöhter Temperatur wird das Wolfram in Gestalt eines braunen glanzlosen Pulvers erzielt.

Anwendung.

In neuerer Zeit findet das Wolfram zur Stahlfabrikation mit sehr gutem Erfolge Anwendung. Für diesen Zweck wird das Mineral, um die mechanisch beigemengten Schwefel- und Arsenmetalle zu entfernen, zuerst gelinde geröstet und dann, um die durch das Rösten gebildeten schwefelsauren und arsensauren Salze mittelst verdünnter Salzsäure, endlich mit Wasser ausgelaugt. Ein vorhergehendes Rösten des Minerals, um alles Eisen- und Manganoxydul in Oxyd zu verwandeln, wird für vortheilhaft erachtet, da das geröstete Mineral weniger leicht schmilzt, und daher die Reduction leichter gelingt. — Das gemengte, gepulverte Mineral wird dann mit Kohlenpulver in einem Tiegel reducirt und das dadurch erhaltene reducirte

Gemenge von Wolfram, Eisen und Mangan, mit Kohlenstoff verbunden, wird, je nach Bedarf $^1/_2$—25% zur Verbesserung des Gußstahls verwendet. Nach Muschet wird eine Legirung von Wolfram, Eisen, Mangan mit, durch Hineinleiten von Luft enthaltendem Roheisen zusammengeschmolzen. Die Legirung wird dadurch erzeugt, daß man 1 Th. reducirtes Wolframerz mit 4 Th. Spiegeleisen zusammenschmelzt.

Von dieser Legirung wird dem entkohlten Eisen um so mehr hinzugesetzt, je härter der Stahl erzielt werden soll.

Das Wolframmineral wird in den Kästen eines Cementstahl-Ofens in wallnußgroßen Stücken, in abwechselnden je 3 bis 4 Zoll dicken Lagen mit Kohle (von Holz, Torf oder Braunkohle), je nach der Größe der Cement-Kästen des Ofens, 72 — 96 Stunden stark geglüht. — Das nach dem Glühen und Erkalten von der Kohle befreite Wolfram wird mit dem Spiegeleisen zusammengeschmolzen und von dieser Legirung, werden auf eine Tonne entkohltes Eisen, je nach der beabsichtigten Quantität des Stahls 45 bis 315 Pfd. genommen.

Mehrfach angestellten Versuchen zufolge, soll der Wolframstahl ungleich besser sein, als der bis jetzt in den Handel gebrachte Gußstahl.

Verbindungen des Wolframs.

Das Wolfram verbindet sich mit Sauerstoff zu Wolframoxyd WO_2 zu Wolframsäure, WO_3 und zu einem sogenannten blauen Oxyd W_2O_5, wahrscheinlich wolframsaurem Wolframoxyd. Das Wolframoxyd WO_2 (braunes Oxyd) erhält man durch Behandeln der Wolframsäure mit Wasserstoffgas bei schwacher Rothglühhitze und stellt so gewonnen ein braunes Pulver mit einem violetten Scheine dar, wird aber krystallinisch gewonnen, wenn man krystallinische Wolframsäure anwendet. Auf nassem Wege gewinnt man es dadurch, daß man Wolframsäure mit verdünnter Salzsäure übergießt und Zink in die Flüssigkeit legt. — Das so durch Desoxydation erhaltene Oxyd erscheint in kupferrothen, krystallinischen Blättchen. Das auf trocknem Wege bereitete Oxyd bleibt an der Luft unverändert; das auf nassem Wege dargestellte oxydirt sich aber unter der Flüssigkeit leicht wieder zu Säure. — Beim Glühen verwandelt es sich in Wolframsäure, wird von Säuren nicht, nur von Königswasser angegriffen.

Blaues wolframsaures Wolframoxyd (WO, WO_3) wird als Pulver erhalten, wenn man wolframsaures Ammoniak bei Ausschluß der Luft erhitzt.

Wolframsäure (WO_3; in 100 Theilen 79,32 Wolfram und 20,68), die wichtigste der Oxydationsstufen, findet sich, wie erwähnt, theils frei und

zwar als erdiger schwefelgelber Ueberzug, theils in Verbindung mit verschiedenen Basen in der Natur. Auf künstlichem Wege erhält man sie am reinsten durch Verbrennen des Oxyds, am einfachsten aber durch Zersetzung des natürlichen wolframsauren Kalks mittelst Salpetersäure; es bildet sich salpetersaurer Kalk und die Wolframsäure wird als schwefelgelbes Pulver abgeschieden. Auch durch Digestion des Minerals mit Salzsäure erreicht man denselben Zweck, wobei sich dann auflösliches Chlorcalcium bildet. Nach dem Waschen wird es mit Wasser und kohlensaurem Ammoniak erwärmt, wodurch derletzte Antheil von etwa noch vorhandenem Kalk als kohlensaures Salz zurückbleibt, während wolframsaures Ammoniumoxyd in wässerige Lösung geht, aus welchem man für die Säure durch Eindampfen, Krystallisirenlassen erhält.

Aus dem Wolframmetall wird die Säure auf verschiedene Weise gewonnen. Man behandelt z. B. das fein gepulverte Mineral mit starker Salzsäure in der Wärme, gießt die entstehende Lösung von Chloreisen und Chlormangan von Zeit zu Zeit ab, und ersetzt sie durch neue Salzsäure, welcher man etwas Salpetersäure beimengt, bis das braune Wolframpulver zum größten Theil in Wolframsäure übergeht. Diese wird nach dem Aussüßen in Ammoniakflüssigkeit gelöst, die Lösung verdampft und liefert, wie nach obiger Methode, glänzende Schuppen von saurem wolframsauren Ammoniumoxyd, welches beim Erhitzen reine Wolframsäure liefert. Ferner kann man 1 Th. gepulverten Wolfram mit 2 Th. kohlensaurem Kali oder Natron zusammenschmelzen, und das gebildete wolframsaure Alkali durch heißes Wasser ausziehen. Einen Gehalt von Mangansäuresalz, welches die Lösung grün färbt, entfernt man durch Zusatz von Weingeist. — Wird dann die reine Lösung mit Salzsäure versetzt, so erhält man ein weißes Pulver, welches sich durch Kochen mit überschüssiger Salzsäure in gelbe Wolframsäure umändert oder durch Behandlung mit Ammoniakflüssigkeit nach oben angegebener Weise so erzielt werden kann. Nach einem andern Vorschlage soll man das wolframsaure Alkali mit einer Auflösung von Chlornatrium vermischen, deren Salzsäure bis zur stark sauren Reaction zusetzen und den wolframsauren Kalk mit Salzsäure zersetzen.

Nach Riche's Ansicht soll die meiste Wolframsäure auf folgende Weise gewonnen werden. Man benetzt eine dünne Schicht des fein gepulverten Minerals mit Königswasser, wäscht das Product aus, löst den Rückstand, wenn das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt, in verdünntem Ammoniak, läßt das Ammoniaksalz auskrystallisiren, zersetzt das durch Umkrystallisiren gereinigte Salz durch Glühen oder, wenn Wolframsäurehydrat dargestellt werden soll, durch Fällen mit Salpetersäure oder Salzsäure. Eine reichliche, aber von Natron nicht ganz freie Ausbeute von Wolframsäure soll nach

Riche erhalten werden, wenn 50 Th. Wolframsäuremineral 85 Th. wasserfreies kohlensaures Natron und 15 Th. salpetersaures Natron in einem irdenen Tiegel zusammengeschmolzen werden. Nach dem Schmelzen wird die Masse ausgegossen, nach dem Erkalten gepulvert, mit lauwarmem Wasser ausgezogen. Der Auszug wird filtrirt, heiß in Salzsäure gegossen, die beigemengte Thonerde und Kieselsäure entfernt, der ausgewasche Niederschlag mit Ammoniak behandelt und die Wolframsäure aus dem Filtrat wieder ausgefällt.

Die Wolframsäure sowohl, als das daraus zu erzeugende blaue Oxyd läßt sich als Farbe benutzen und durch Mischung beider wird ein schönes Grün erhalten.

Die Wolframsäure erscheint je nach der Darstellung bald heller bald dunkler gelb, entspricht einem spec. Gew. von 7,14, nach Anderen 6,12. Sie löst sich weder in Wasser noch in Säuren, aber leicht in Alkalien und liefert mit Basen wolframsaure Salze.

Chlorwolfram. Metallisches Wolfram wird beim Erwärmen in Chlorgas zu Chlorid ($W\,Cl_2$) eine dem Oxyd entsprechende Verbindung, welche sehr flüchtig ist, sich in rothen, schmelzbaren Krystallen sublimirt, sich mit Wasser sogleich in ein braunes Oxyd und Salzsäure zersetzt; durch Erhitzen von Zweifach-Schwefelwolfram in Chlor bildet sich neben Chlorschwefel eine in dunkelrothen, durchsichtigen Nadeln krystallisirende, leicht schmelzbare und flüchtige Substanz, welche Dreifach-Chlorwolfram $W\,Cl_3$ ist. Diese Verbindung soll nur erhalten werden, wenn man trocknes Chlor auf Wolfram in einer glühenden Porzellanröhre wirken läßt, durch welche zuvor zur Verjagung von Luft und Feuchtigkeit trocknes Wasserstoffgas geleitet worden ist. Das so erhaltene Chlorwolfram soll in langen stahlgrauen Nadeln sublimiren, welche bei 218° zu einer schwarzen Flüssigkeit schmelzen und zu einer Jod ähnlichen Masse erstarrt; durch Wasser wird sie augenblicklich zersetzt. Wird Wolframoxyd in Chlorgas erhitzt, so erhält man eine in glänzenden Krystallschuppen sublimirende gelblich-weiße Masse, welche $WO_2\,Cl$ entspricht, nach Anderen $2\,WO_3 + W\,Cl_3$ d. h. Wolframsäure + Dreifach-Chlorwolfram ist.

Schwefelwolfram (WS_2) eine dem braunen Oxyd entsprechende Verbindung bildet sich in Form einer grauschwarzen, weichen, pulverförmigen Masse, durch directe Vereinigung der beiden Elemente soll aber auch als eine aus kleinen Nadeln bestehende Masse erhalten werden, wenn man gleiche Theile saures wolframsaures Kali und Schwefel in einem irdenen Tiegel zusammenschmelzt, die Masse mit Wasser auswäscht, um das wolframsaure Kali auszuziehen und das ungelöste trocknet. Dreifach-Schwefelwolfram (WS_3) wird erzielt, wenn man mittelst wolframsauren Ammoniumoxyds mit

Schwefelwasserstoff behandelt; es entsteht dann Wasser und der Sauerstoff des Salzes wird durch Schwefel ersetzt. — Auf Zusatz einer Säure erhält man dann braunes Dreifach-Schwefelwolfram.

Wolframsaures Kali erhält man durch Auflösen von Wolframsäure in Kalilauge und Verdampfen der Lösung bis zur Krystallisation, oder wie oben angegeben, durch Zusammenschmelzen von Wolframerz mit kohlensauren Kali, Auslaugen der Masse ꝛc. Es krystallisirt in farblosen, fertigen Säulen ($KO\ WO_3 + 5\ HO$), welche sich bei der Behandlung mit Wasser in ein schwer lösliches saures und in leichter lösliches, basisches zersetzen. — Trägt man in schmelzendes neutrales wolframsaures Kali 1 M. Gew. Wolframsäure und kocht dann die erkaltete Masse mit Wasser, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung, ein saures Salz ab, welches früher für zweifach-wolframsaures Salz gehalten, entspricht aber der Formel: $2 (KO, 2\ WO_3) + KO, 3\ WO_3 + 7\ HO$). Nach Riche wird durch allmäliges Eintragen von 45 Th. gepulverter Wolframsäure in eine auf 60—80° erwärmte 45grädige Lösung von kohlensaurem Kali und Krystallisiren ein Salz erhalten, welches der Formel: $KO, WO_3 + HO$ entspricht.

Wolframsaures Natron wird auf ähnliche Weise, wie das Kalisalz erhalten, indem man z. B. Wolframsäure in concentrirter Natronlauge oder eine Lösung von kohlensaurem Natron löst und die Lösung bis fast zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisirt ein Salz $= NaO, WO_3 + 2\ HO$ aus; das einfach-saure Salz verbindet sich mit noch 1 M.-G. Wolframsäure und aus seiner Lösung in Wasser fällt Kohlensäure ein unlösliches Salz. — Das wolframsaure Natron kann in vielen Fällen anstatt des Zinnsalzes in der Färberei und Druckerei angewendet werden.

Wolframsaures Ammoniak oder **wolframsaures Ammoniumoxyd**. Das neutrale Salz wird in Auflösung erhalten; wenn man Wolframsäure in Aetzammoniakflüssigkeit löst, so erhält man in glasglänzenden Krystallen (geraden rhombischen Prismen) ein **saures Salz** $3 (NH_4O,) 7\ WO_3 + HO$ früher angenommen $= NH_4\ O, 2\ W\ O_3 + 2\ HO$), welches in 26 Th. Wasser löst, beißend, metallisch schmeckt, durch Erhitzen in Ammoniak, Wasser und blaues Wolframoxyd bei Ausschluß der Luft oder Wolframsäure bei Zutritt der Luft liefert. (S. h. oben).

Nach Riche's Angabe krystallisirt aus einer ammoniakalischen Lösung von Wolframsäure, wenn das überschüssige Ammoniak verdunstet ist, stets vierfach wolframsaures Ammoniak.

Das saure Salz ist zur Verfertigung der weißen Etiquetten mit ausgesparter Schrift für Glasflachen.

Eine **Wolframbronze** wird durch Auflösen von Wolframsäure in schmelzendem einfach-wolframsauren Natron bei Rothglühhitze in trocknem Wasserstoffgas

dargestellt; sie wird kupferroth und nach dem Erkalten goldgelb. Nach dem Behandeln mit Wasser bleibt die Bronze in goldgelb-glänzenden Blättchen zurück.

Leichter erhält man die fragliche Verbindung durch Zusammenschmelzen von 7 Th. Wolframsäure und 3 Th. wasserfreies, kohlensaures Natron und einige Stückchen Zinn.

Erkennung des Wolframs.

Die Wolframverbindungen ertheilen der Phosphorsalzperle in der Löthrohrflamme eine blaue Farbe, die in der äußern verschwindet; ist Eisen zugegen so färbt sich die Perle blutroth. Freie Mineralsäuren fällen aus den Lösungen wolframsaurer Alkalien einen weißen Niederschlag, der mit Ausnahme des durch Phosphorsäure gefällten, im Ueberschuß unlöslich ist. Durch metallisches Zink wird in der mit einer Säure (mit Ausnahme der Salpetersäure) schwach angesäuerten Auflösung eines wolframsauren Salzes eine schöne blaue Farbe von wolframsaurem Wolframoxyd erzeugt. Schwefelammonium erzeugt in den Auflösungen einen hellbräunlichen Niederschlag, wenn demselben verdünnte Salzsäure zugesetzt worden ist. Zinnchlorür erzeugt einen gelblichen Niederschlag, der aber nach dem Zusatz von etwas Salzsäure bei gelindem Erhitzen schön blau wird. Schwefligsaure Alkalien bewirken unter Zusatz von Salzsäure bei gelindem Erhitzen eine bläuliche Färbung.

Molybdän.

Dieses Metall findet sich ebenfalls sehr sparsam in der Natur, wird theils mit Schwefel (als Molybdänglanz) theils mit Sauerstoff verbunden als Molybdänsäure (Molybdänocker), welche letztere auch mit Bleioxyd das natürlich vorkommende Gelbbleierz bildet, das neben dem Molybdänglanzerz als das wichtigste Molybdänerz zu betrachten ist. Dieses ist bereits, da es auf metallisches Blei benutzt wird, unter den Bleierzen aufgeführt worden. (Siehe Bleierze).

Molybdänglanz (Schwefelmolybdän, Wasserblei) bleigrau ins Silberweiße, metallglänzend von 4,5 — 4,6 spec. Gew. findet sich mit der Grundgestalt der sechsseitigen Säulen, theils krystallinisch, theils eingewachsen, kuglig, derb, im Granit, Gneis und Syenit zu Altenberg und Ehrenfriedersdorf, Schlackenwalde, Zinnwalde, im Glazischen, Salzburgischen, Schweden, Norwegen, England. — Chemische Bestandtheile: 60 Molybdän und 40 Schwefel, berechnet: 58,92 Molybdän und 41,08 Schwefel; — $Mo\,S_2$.

Molybdänocker findet sich als zerreiblicher, erdiger Ueberzug, derb oder eingesprengt von schwefelgelber ins Bronzegelbe übergehender Farbe, in

Schweden, Norwegen ꝛc. als Ueberzug des Molybdänglanzes. Zusammensetzung: 67 Molybdän und 33 Sauerstoff ($Mo\ O_3$).

Das Molybdänmetall ist silberweiß, spröde, sehr strengflüssig, von starkem Metallglanz und entspricht einem spec. Gewicht von 8,6. Zur Darstellung desselben wird gewöhnlich der Molybdänglanz oder das Gelbbleierz verwendet. Um das Metall aus dem ersten Erze zu erhalten, muß man dasselbe gepulvert in einem schräg stehenden Tiegel bei Rothglühhitze so lange glühen, als noch schweflige Säure entweicht, wobei reine Molybdänsäure als gelbes Pulver zurückbleibt. Behandelt man diese mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit, verdampft die erhaltene Lösung zur Krystallisation und erhitzt das erhaltene Ammoniaksalz sehr mäßig, so daß Schmelzung eintreten kann, so bleibt Molybdänsäure zurück. Zweckmäßig ist es jedoch die Lösung zuvor mit einigen Tropfen Schwefelammonium zu versehen und das etwa vorhandene Kupfer als Schwefelkupfer zu fällen, das Filtrat einzudampfen, das rückständige Salz wieder in verdünnter Ammoniakflüssigkeit zu lösen und die filtrirte Lösung zur Krystallisation zu bringen.

Aus dem Gelbbleierz erhält man die zur Darstellung des Molybdänmetalls dienende Molybdänsäure z. B. durch wiederholte Behandlung des Erzes mit concentrirter Salpetersäure. Zuerst zieht man die beigemengten kohlensauren Salze mit verdünnter Salpetersäure aus, und kocht den Rückstand, nachdem derselbe ausgewaschen, getrocknet und fein gepulvert worden ist, mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. Aus der eingetrockneten Masse löst man mit heißem Wasser das salpetersaure Bleioxyd auf, wäscht den Rückstand gehörig aus, zieht mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit die Molybdänsäure aus und bringt sie zur Krystallisation.

Ferner kann man auch das Gelbbleierz auf die Weise zersetzen, daß man 1 Th. in fein gepulvertem Zustande mit 1$^1/_4$ Th. concentrirter englischer Schwefelsäure in einer Porzellanschale im Sandbade bei gutem Feuer digerirt, so daß die Schwefelsäure entweicht; wird dann die Masse mit Wasser übergossen weiß, so hört man mit der Digestion auf. Der gebildete Brei wird mit vielem Wasser angerührt, um das schwefelsaure Bleioxyd zu fällen. Die blaue Flüssigkeit wird dann abfiltrirt, mit Salpetersäure bis zur Entfärbung versetzt und eingedampft, wobei sich die Molybdänsänre als weißer voluminöser Niederschlag absetzt. Man verdünnt dann mit Wasser, filtrirt und wäscht aus, zuletzt mit salpetersäurehaltigem Wasser, bis das Filtrat nicht mehr auf Schwefelsäure reagirt. — Das Filtrat liefert dann beim Eindampfen noch mehr Molybdänsäure.

Nach einer andern Methode schmelzt man das Gelbleierz mit dem sechsfachen Gew. Schwefelleber zusammen, zieht die geschmolzene Masse mit Wasser aus, fällt aus der Lösung durch verdünnte Schwefelsäure, Schwefelmolybdän,

röstet dasselbe, behandelt es mit Königswasser und dampft es zur Trockne ein, um rohe Molybdänsäure zu erhalten. Die Zersetzung läßt sich ferner auch leicht auf die Weise bewirken, daß man sehr fein zerriebenes Erz mit starker Natronlauge erhitzt und allmälig Schwefelblumen hinzufügt. Man bekommt dadurch alles Molybdän als Schwefelsalz in Lösung, welches durch Salzsäure gefällt, zur Darstellung von Molybdänsäure auf obige Weise verwendet werwenden kann. Endlich soll eine sehr reiche Ausbeute erzielt werden, wenn das fein gepulverte Mineral mit starkem Ammoniak (dreimal so viel) übergossen und in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas geleitet wird, bis eine dunkelbraunrothe Färbung der Lösung entstanden ist, wo Schwefelmolybdän-Schwefelammonium in Lösung geht, während ein Theil dieses Salzes sich in dunkelgrünen Prismen abscheidet. Außerdem scheidet sich ein schwarzes krystallinisches Pulver ab, welches nochmals zu vollständiger Zersetzung mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff behandelt wird. — Durch Versetzen der verdünnten Lösung von Schwefelmolybdän, mit Salzsäure erhält man dann Schwefelmolybdän in Gestalt eines braunen flockigen Niederschlags, welcher auf obige Weise weiter behandelt, Molybdänsäure liefert. — Aus der auf eine oder andere Weise möglichst rein gewonnenen Molybdänsäure, läßt sich das Molybdänmetall durch Reduction mittelst Wasserstoffgas in einem Porzellanschiffchen in einem Porzellanrohre, bei Rothglühhitze, in Gestalt eines mattem Silber ähnlichen Metallblechs gewinnen (früher nur als graues Pulver erhalten), wozu man indessen auch andere Oxydationsstufen anwenden kann. Auch durch Kohle läßt sich das Molybdänoxyd oder Molybdänsäure in der Hitze eines Gebläseofens zu glänzendem Metall reduciren. Jedoch läßt es sich auch durch Glühen seiner Chlorverbindungen mit Wasserstoffgas in Gestalt eines hellstahlfarbenen Metallspiegels erhalten.

Verbindungen des Molybdäns.

Als Verbindungen des Molybdäns mit Sauerstoff sind das **Molybdänoxydul**, **Molybdänoxyd** und die **Molybdänsäure** aufzuführen; außerdem existiren noch Verbindungen von Oxyd mit Säure Molybdänoxydul MoO (in 100 Th. 85,2 Molybdän und 14,8 Sauerstoff) wird als schwarzes Hydrat erhalten, wenn man eine dem Oxydul entsprechende Chlorverbindung des Molybdäns (Molybdänchlorür) und Chlorzink gebildet wird. Die Anfangs farblose Flüssigkeit wird dadurch zuerst blau, dann braun und zuletzt schwarz. Setzt man nun Ammoniakflüssigkeit hinzu, so erhält man ein schwarzes Oxydhydrat, jedoch darf nicht so viel Ammoniak hinzugefügt werden als zur Fällung erforderlich ist. Das gefällte Hydrat muß sorgfältig mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen werden, um anhängendes Zink-

oxyd zu entfernen, welches überhaupt dem Oxydulhydrat sehr hartnäckig anhängt.

Es ist daher in sofern vorzuziehen, die Lösung von Molybdänsäure mit Kaliumamalgam zu versetzen, wodurch man dann ebenfalls mittelst Ammoniakflüssigkeit Oxydhydrat erhält. —

Dieses ist geruch- und geschmacklos, stellt im frisch gefällten Zustande ein schwarzes Pulver dar, welches aber durch Aussüßen brännlich wird. Es löst sich schwer in Säuren und giebt damit schwarze Auflösungen, ist in Alkalien und deren kohlensaure Verbindungen unlöslich, aber in kohlensaurem Ammoniak löslich. Wird es in luftleerem Raume geglüht, so liefert es ein wasserfreies, pechschwarzes Oxydul, das sich in Säuren schwierig zu schwarzen oder purpurfarbenen Salzen löst.

Molybdänoxyd MoO_2; in 100 Th. 74,23 Molybdän und 25,77 Sauerstoff) entsteht durch Glühen von Molybdänoxydhydrat in luftleerem Raume, oder wenn Molybdänsäure in einem Wasserstoffstrome einer nicht stärkern Hitze ausgesetzt wird, als durch eine einfache Weingeistlampe erzielt werden kann. Der durch Erhitzen von molybdänsaurem Ammoniak und Chlorammonium unter einer Chlornatriumdecke dargestellte, bisher für Molybdänoxyd gehaltene Körper enthält auch eine Stickstoffverbindung. Das Oxyd ist rothbraun, weder in Salzsäure noch Flußsäure löslich, in Schwefelsäure schwer löslich und durch Salpetersäure höher oxydirt. Das Molybdänoxydhydrat läßt sich durch Fällen des Molybdänchlorids mittelst Ammoniakflüssigkeit erhalten. Es ist rostfarben und gleicht im Aeußern dem durch Ammoniak gefällten Eisenoxydhydrat; es löst sich in gewöhnlichen Säuren und bildet damit in wasserhaltigem Zustande meistens purpurrothe Salze, welche ihres Wassers beraubt ein schwarzes Ansehen haben.

Molybdänsäure (MoO_3; in 100 Th. 65,75 Molybdän und 34,75 Sauerstoff) stellt eine weiße trockne Masse dar, welche im Wasser zerfällt und sich in kleine, feine seidenglänzende Schuppen zertheilt. Sie schmilzt bei Rothglühhitze zu einer dunkelgelben Flüssigkeit und bildet beim Erkalten eine reine strohgelbe krystallinische Masse von 3,49 spec. Gew. Sie röthet Lackmus, ist in Wasser wenig löslich, löst sich in ungeglühtem Zustande in Säuren mit gelbbrauner Farbe auf, nicht aber nach dem Glühen, und bildet mit Basen molybdänsaure Salze, welche theils farblos, theils gelb löslich und unlöslich sind.

Die Darstellung der rohen Säure ist oben ausführlich besprochen worden. Rein erhält man die Säure durch Glühen des molybdänsauren Ammoniaks bei Luftzutritt; desgleichen wird sie auch gewonnen, wenn man die andern Oxydationsstufen des Molybdäns mit Salpetersäure behandelt und zur Trockne eindampft. Sehr rein soll sie indessen auch direct aus dem Molyb-

dänglanz erhalten werden, wenn man die aus dem gerösteten Erze durch Behandlung mit Ammoniak erzielte Lösung mit überschüssigem kohlensauren Kali vermischt, wodurch sich ein Theil beigemengter Thonerde abscheidet, welche abfiltrirt wird. Die vom Filter ablaufende klare Lösung wird zur Trockne eingedampft und im Platintiegel stark geglüht. Aus dem Rückstand werden durch Wasser molybdänsaures, kohlensaures, schwefelsaures und phosphorsaures Kali ausgezogen, während Thonerde und Kupferoxyd ungelöst bleiben. Die Lösung verdampft man abermals zur Trockne, mischt die Salzmasse mit Schwefel und glüht Alles, entweder in einem Porzellantiegel oder in einem Glaskolben bis kein Schwefel mehr wegbrennt. Der Rückstand wird mit heißem Wasser ausgezogen, das Gelöste auf ein Filtrum gebracht und das Ungelöste wieder mit heißem Wasser behandelt. Färbt sich dasselbe nicht mehr roth, so fügt man kohlensaures Kali hinzu und setzt die Behandlung so lange fort, bis Säuren aus dem Waschwasser keinen Schwefel mehr fällen oder Schwefelwasserstoff entwickeln. Durch die Behandlung mit heißem Wasser und kohlensaurem Kali wird dem Schwefelmolybdän alle Phosphorsäure und aller überschüssiger Schwefel entzogen und es nimmt nach und nach eine schwarze Farbe an. Zuletzt wäscht man es noch mit heißem salzsäurehaltigen Wasser aus. Durch Rösten oder Behandeln mit Salpetersäure kann man aus diesem Schwefelmolybdän eine vollkommene Molybdänsäure darstellen. — Nach F. Luchs stellt man die Molybdänsäure aus dem Molybdänglanz durch Verpuffen mit Salpeter, Auslaugen der Masse, Versetzen des concentrirten, von auskrystallisirten Salzen getrennten Auszugs mit NO_5. — Nach E. Brunner glüht man Molybdänglanz mit gleichem Volum Sand, um Molybdänsäure zum Zweck der Darstellung des molybdänsauren Ammoniaks zu erhalten. (Ueber die Anwendung der Molybdänsäure siehe weiter unten).

Als die wichtigsten Verbindungen der Molybdänsäure sind die mit Ammoniumoxyd, Molybdänoxyd und Bleioxyd zu erwähnen und es werden dieselben hier gleich angereiht werden und zwar zunächst die Verbindungen mit dem Molybdänoxyd.

Setzt man zu einer ziemlich concentrirten von molybdänsaurem Ammoniumoxyd Molybdänchlorid, so erhält man sogleich eine blaue Flüssigkeit und einen schönen blauen Niederschlag von *saurem molybdänsaurem Molybdänoxyd* ($MoO_2 + MoO_3$), welcher in Wasser auflöslich ist, aber nur wenig in salzhaltigem Wasser; auch in Alkohol und Säuren löst er sich zu einer dunkelblauen Flüssigkeit; im getrocknetem Zustande gleicht er dem Indigo. Außerdem ist eine neutrale Verbindung dieser beiden Oxydationsstufen bekannt, welche der Formel $MoO_2, 2\,MoO_3$ entsprechen soll, und aus der oben erwähnten Verbindung Molybdänchlorid und Ammoniak erhalten wird. Wird zu einer Auflösung von Molybdänsäure eine Auflösung von

Zinnchlorür gegeben, so wird ein Theil der Molybdänsäure reducirt und es entsteht ein blauer Niederschlag, welcher aus einem Gemenge von molybdänsaurem Molybdänoxyd und molybdänsaurem Zinnoxyd besteht und von den ältern Chemikern blauer Camin genannt wurde. Die blaue Farbe, welche eine Lösung von Molybdänsäure in Salzsäure bei Digestion mit Zink im Anfange annimmt, rührt ebenfalls von molybdänsaurem Molybdänoxyd her.

Die sehr wichtige Verbindung der Molybdänsäure mit Ammoniumoxyd, molybdänsaures Ammoniumoxyd (oder Ammoniak), wird als neutrales Salz (NH_4O, MoO_3) durch Auflösen von Molybdänsäure in starker Ammoniakflüssigkeit in kleinen Prismen erhalten, wenn man die Lösung mit 45procentigem Weingeist versetzt. Der gesammelte aus kleinen farblosen vierseitigen Prismen bestehende Niederschlag ist über Aetzkalk zu trocknen. Auch erzielt man dieses Salz, wenn Molybdänsäure in Ammoniak gelöst und zu der kochend gesättigten Lösung noch mehr Ammoniak gesetzt wird. Beim Erkalten wird das Salz in farblosen vierseitigen Prismen von stechendem Geschmack anschießen.

Eine Auflösung von Molybdänsaure in Ammoniakflüssigkeit läßt sich, namentlich für die weiter unten angeführte Anwendung, wie sich schon aus Obigem ergiebt, leicht durch Digestion oder durch Rösten von reinem Molybdänglanz dargestellte Molybdänsäure leicht erhalten werden.

Bei kleinem Bedarfe kann man das Rösten des Molybdänglanzes in einem schiefliegenden Platintiegel über der Weingeistlampe, bei größerem in gegen Aschenstaub geschützten Muffeln vornehmen. — Man röstet Molybdänglanz am besten mit einem gleichen Volumen mit Salzsäure gewaschenem Sande (nach C. Brunner's Methode) so lange bis das schwarze Schwefelmolybdän ganz oder größten Theils in weiße (so lange noch heiß, gelb erscheinende) Molydänsäure übergegangen ist. — Uebergießt man dann die geröstete Masse mit Ammoniakflüssigkeit und setzt das Gemenge längere Zeit der Wärme aus, so wird man eine farblose Flüssigkeit erhalten die nach dem Filtriren zu unten erwähntem Zweck brauchbar ist. — Der ungelöst bleibende Molybdänglanz kann zur nächsten Operation dienen. Die Auflösung darf zu ihrem Gebrauch keine Phosphorsäure enthalten (siehe Anwendung). Dampft man die Lösung der Molybdänsäure in Ammoniak ein, so scheidet sich zweifachmolybdänsaures Ammoniumoxyd ($NH_4O, 2MoO_3$) als weißes krystallinisches Pulver aus; bei freiwilligem Verdunsten der erwähnten Lösung hingegen schießen große, wasserhelle, sechsseitige Säulen, eine Verbindung von zweifachsaurem mit dreifachsaurem Ammoniumoxyd ($NH_4O, 2\,MoO_3 + NH_4O, 3\,MoO_3 + 3\,HO$) an. Das in der Natur vorkommende molybdänsaure Bleioxyd ($PbO\ MO_3$) oder Gelbbleierz ist weiter oben und beim Blei genau beschrieben worden.

Anwendung der Molybdänsäure und deren Verbindungen.

Die Verbindung der Molybdänsäure mit dem Molybdänoxyd ist in der Färberei angewendet worden, aber eine allgemeine Anwendung wird durch

ihren hohen Preis verhindert. Mittelst Zinnsalz als Beize läßt sich diese blaue Farbe so wie auch das erwähnte Gemenge von molybdänsaurem Molybdänoxyd und molybdänsaurem Zinnoxyd (früher blauer Carmin genannt) auf Wolle und Seide befestigen und so damit blau färben. Versuchen zufolge wurde Seide jedoch vorzugsweise intensiv blau gefärbt, wenn man sie mit molybdänsaurem Ammoniak imprägnirt, nach dem Abtrocknen in einem salzsauren Bade durchnahm, ohne voriges Auswaschen unmittelbar in ein Zinnsalzbad eintauchte, dann mit Wasser auswusch und abtrocknen ließ.

Durch Imprägniren der Seide mit einer 20° B. starken Auflösung von molybdänsaurem Natron und Behandeln wie angegeben wird ein Mittelblau erzeugt. — Diese blaue Färbung der Seide soll sich durch ihre außerordentliche Dauerhaftigkeit gegen Licht und Luft auszeichnen. — Im Seidenzeugdruck gestatteten jedoch die molybdänsauren Verbindungen eine beschränkte Anwendung.

Das molybdänsaure Ammoniak kann zur Darstellung reiner Molybdänsäure und reinen Molybdänoxyds dienen, ist aber besonders wichtig als Erkennungsmittel geringer Mengen Phosphorsäure, indem man eine Lösung der zu prüfenden Verbindung mit soviel Salz- oder Salpetersäure versetzt, bis der dadurch im Anfange entstehende Niederschlag wieder verschwindet, in phosphorsäurehaltigen Lösungen, die sie namentlich beim Kochen, je nach der Menge der vorhandenen Phosphorsäure und Gegenwart anderer Substanzen, entweder gelb färbt oder fällt, (siehe die Erkennung der Phosphorsäure)*) wodurch ein höchst charakterisches Kennzeichen selbst für sehr geringe Spuren der Phosphorsäure gegeben ist.

Eine Lösung von molybdänsaurem Ammoniak wie sie auf verschiedene Weise aus dem Molybdänglanz erhalten wird, muß jedoch gänzlich rein und namentlich frei von Phosphorsäure sein. Sie darf daher bei der vorausgehenden Prüfung, mit Salz- oder Salpetersäure vermischt, beim Kochen nicht gelbfärben; ist dieses der Fall, so enthält sie, wenn die zugesetzten Säuren rein waren, Phosphorsäure und ist für den obigen Zweck unbrauchbar.

Da nach neueren Untersuchungen auch die Kieselsäure sich gegen molybdänsaures Ammoniak der Phosphorsäure ziemlich ähnlich verhält, so können demnach leicht Irrungen entstehen und muß bei der Prüfung auf Phosphorsäure zuvor etwa vorhandene Kieselsäure entfernt werden.

Das natürlich vorkommende molybdänsaure Bleioxyd dient zur Ge-

*) Anmerkung. In neuerer Zeit ist man jedoch an dieser Reaction zweifelhaft geworden, da nach W. Knop das molybdänsaure Ammoniak gegen Kieselsäure dasselbe Verhalten zeigt, wie gegen Spuren von Phosphorsäure. Reine gallertförmige Kieselsäure wird jedoch mit verdünnter Salpetersäure gekocht, durch molybdänsaures Ammoniak nicht gelb gefärbt.

winnung der Molybdänsaure und verschiedener molybdänsaurer Verbindungen; kann aber auch ebenfalls als Erkennungsmittel für Phosphorsäure benutzt werden, wenn man sich zuvor davon überzeugt hat, daß es frei von phosphsauren Salzen ist, für welchen Zweck man Salzsäure, dann einige Tropfen Ammoniak hinzufügt und erwärmt. Verschiedene Sorten, die auf diese Beimengungen geprüft wurden, zeigten sich frei davon, und solche können als Erkennungsmittel für Phosphorsäure benutzt werden. Versuche haben gelehrt, daß eine mit Phosphorsäure zu prüfende Flüssigkeit, mit einem Gemisch von ein wenig molybdänsaurem Bleioxyd*), wenig Ammoniak, nebst einem Ueberschuß von Salzsäure gekocht, jenen erwähnten charakterischen Niederschlag von phosphorsaurem-molybdänsaurem Ammoniak liefert.

Verbindungen des Molybdäns mit Schwefel und Chlor.

Die wichtigste der Verbindungen des Molybdäns mit dem Schwefel ist das Zweifach-Schwefelmolybdän, welches in der Natur vorkommt und unter dem Namen „Molybdänglanz" bereits oben beschrieben worden ist. Es enthält in 100 Theilen 89,8 Molybdän und 40,2 Schwefel. (Siehe Molybdänerze). Dieses in geraden rhombischen Säulen, krystallisirende, so wie auch in krystallischen Massen vorkommende, bleigraue Mineral gleicht in seinem Aeußern sehr dem Graphit und ist daher früher, wie oben erwähnt, mit demselben verwechselt worden. Es läßt sich mit demselben, wie mit dem Graphit auf Papier und glasirtem Porzellan schreiben, giebt aber auf glasirtem Porzellan einen grünlich braunen Strich, wodurch es sich vom Graphit unterscheidet. Künstlich läßt sich die Verbindung durch starkes Erhitzen von Molybdänsäure mit Schwefel, Glühen höherer Schwefelverbindungen, Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine saure Lösung von Molybdänsäure darstellen und kann z. B. sehr rein nach der unter „Molybdänsäure" beschriebenen Methode (behufs der Gewinnung derselben, mittelst kohlensauren Kalis, aus der Ammoniakflüssigkeit rc. erhalten werden. — Es stellt ein schwarzes Pulver dar, welches beim Drücken Metallglanz annimmt.

Das Zweifach-Schwefelmolybdän wird durch Erhitzen an der Luft, unter Entwicklung von schwefliger Säure in Molybdänsäure verwandelt, durch erhitztes Königswasser gelöst, durch starke Salpetersäure ebenfalls zu Molybdänsäure oxydirt, die aber ungelöst bleibt. Durch starke Schwefelsäure wird es unter Entwicklung von schwefliger Säure zu einer blauen Flüssigkeit gelöst. Lösungen der Alkalien wirken selbst bei Siedhitze nicht darauf

*) Anmerkung. Ist in derben Massen sehr billig von Garmisch bei Partenkirchen (in Baiern) durch J. P. Biebel zu beziehen.

ein; durch Schmelzen mit Alkalien entstehen Verbindungen, welche sich mit brauner Farbe in Wasser auflösen.

Leitet man durch die Auflösung eines molybdänsaurem Salzes Schwefelwasserstoff, und setzt hierauf Salzsäure hinzu, beide im Ueberschuß, so erhält man Dreifach-Schwefelmolybdän (MoO_3) in Gestalt eines dunkelbraunen Niederschlags, welcher nach dem Trocknen mehr schwarz aussieht. — Diese Verbindung ist eine Sulfosäure, welche mit Schwefelalkalimetallen rothe krystallisirte lösliche Salze bildet.

Vierfach-Schwefelmolybdän, (Molybdänsulfid $MoII_2$) bildet sich, wenn man Dreifach-Schwefelmolybdän mit Schwefelkalium-Schwefelmolybdän (KS, MoS_3) kocht, in Gestalt eines schwarzen Pulvers.

Chlormolybdän. Zweifach-Chlormolybdän ($Mo\,Cl_2$, Molybdänchlorid) bildet sich beim Erhitzen von Molybdänmetall in Chlorgas, (oder auch beim Ueberleiten des Gases über ein Gemenge von Molybdänoxyd und Kohle oder über Zweifach-Schwefelmolybdän in höhrer Temperatur). Es erscheint als ein tief dunkelrothes Gas, welches zu dunkelgrauen oder schwarzen metallglänzenden, dem Jod ähnlichen Krystallen von sublimirbarem Molybdänchlorid sich verdichtet, das aber zuweilen z. B. beim Sublimiren in Kohlensäure, in sehr feinen, durchscheinenden braunen Nadeln auftritt. — Die Verbindung ist flüchtig und zerfließt an der Luft zu einer schwarzen Flüssigkeit, (welche beim Verdünnen mit Wasser blaugrau, grüngelb, dunkelroth und endlich gelb wird, nach anderen Angaben ziemlich schwer schmilzt). Molybdänchlorür ($Mo\,Cl$) wird durch Auflösen von Molybdänoxydulhydrat in Salzsäure bis zur Sättigung erhalten. Die Lösung liefert beim Abdampfen eine schwarze, zähe und zuletzt gesprungene Masse; im luftleeren Raume erhitzt, Wasser, Salzsäure, und ein schwarzes unlösliches Pulver, welches nach Blomstrand jedoch nicht der Formel $Mo\,Cl$, sondern $Mo_2\,Cl_3$ entspricht.

Von den sauerstoff- und chlorhaltigen Molybdänverbindungen mögen einige erwähnt werden. Ein undeutlich krystallinisches graues leicht schmelzendes Acichlorid erhält man, wenn man Chlor über ein inniges Gemenge von Molybdänoxyd und Kohle unter mäßiger Erwärmung leitet. Es entspricht der Formel: $2\,(Mo\,Cl_2, 2\,Mo\,Cl_3) + Mo\,O_2, 2\,Mo\,O_3$) oder der einer früheren Formel: $2\,Mo\,Cl_3 + 2\,Mo\,O_3$. Ein weißgelbes Acichlorid ($Mo\,Cl_3 + 2\,Mo\,O_3$) wurde in amorphem und krystallinischem Zustande erkannt; in ersterem erhält man sie am besten durch Ueberleiten von Chlor über erhitztes Molybdänoxyd. Ein in großen braunen Krystallen erscheinendes Acichlorid entspricht der Formel: $Mo\,Cl_2, Mo\,Cl_3 + Mo\,O_2, Mo\,O_3$; ein violettes schwer flüchtiges Acichlorid der Formel: $Mo\,Cl_3 + MoO_3$.

Erkennungen des Molybdäns und dessen Verbindungen.

Die Molybdänverbindungen ertheilen der Phosphorsalzperle, in der inneren Löthrohrflamme eine schöne grüne Farbe, die namentlich nach dem Erkalten deutlich wahrnehmbar ist; die Boraxperle wird in der inneren Flamme braunroth. Aus starken Lösungen der molybdänsauren Alkalien (welche in Wasser leicht löslich sind) fällen Baryt-, Kalk- Bleioxyd-, Silberoxyd-, Quecksilberoxydul- und Eisenoxydsalze, weiße oder gelbliche Niederschläge. Zinnchlorür erzeugt einen graugelben Niederschlag. Schwefelwasserstoffgas erzeugt in denselben, wenn sie durch eine Säure angesäuert sind, einen braunen in Schwefelammonium löslichen Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit bei unvollständiger Sättigung gewöhnlich grünlich oder auch blau gefärbt ist. — Galläpfelaufguß färbt blutroth und erzeugt nach Zusatz von etwas Salzsäure eine blutrothe Fällung. —

Die mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzten Lösungen färben sich bei Digestion mit Zinn oder Kupfer, blaugrau oder blau. — In den Verbindungen der Molybdänsäure mit den meisten Metalloxyden kann man aus den Auflösungen derselben die Molybdänsäure durch Uebersättigung mit Ammoniak und Hinzufügung von Schwefelammonium von den Melalloxyden trennen, die in unlösliche Schwefelmetalle verwandelt werden können. Aus den Auflösungen in Schwefelammonium fällen Säuren Schwefelmolybdän. Für die Verbindungen des Molybdänoxyduls und Oxyds ist außer der Löthrohrprobe besonders der in den mit Ammoniak gesättigten Lösungen durch Schwefelammonium erzeugte gelbbraune im Ueberschuß lösliche Niederschlag von Schwefelmolybdän besonders charakteristisch. Das Oxyd ist vom Oxydul wohl am besten dadurch zu unterscheiden, daß ersteres in einer Auflösung von kohlensaurem Kali löslicher ist, als letzteres.

Vanadin. (Vanadium, Vanad.)

Das Vanadium findet sich selten in der Natur, hauptsächlich im Vanadinkupfererz (vanadinsaurem Kupferoxyd) und Vanadinbleierz (vanadinsaurem Bleioxyd), außerdem ist es in kleinen Mengen im Uranpecherz und manchen Eisenerzen enthalten, woher es denn auch in manchem Roh- und Stabeisen, sowie in Eisenschlacken, vorkommt. Es ist ferner im Kupferschiefer, im Gelbbleierz rc. aufgefunden worden.

Das **Vanadinkupfererz** findet sich in kleinen büschelförmigen Prismen krystallisirt von 3,55 spec. Gew. zu Syssark bei Miask und bei Friedrichsrode in Thüringen. Bei letzterem Fundorte werden zwei verschiedene Erze ein grünes und ein graues gefunden, ersteres entspricht der Zusammensetzung

45,81 Kupferoxyd, 13,16 Kalkerde, 17,39 Vanadium, 3,64 Wasser. Das graue oder hellgrüne enthält: 39,29 Kupferoxyd, 18,82. Sie können demnach als 1/4 vanadsaures Kupferoxyd mit vanadsaurem Kalk betrachtet werden.

Das Vanadinbleierz findet sich mit der Grundform des sechsseitigen Prismas, krystallisirt und als krystallinischer Ueberzug gelblich bis dunkelbraun ins Grüne, hellglänzend von 6,83 spec. Gew. bei Zimapan in Mexiko, Beresow am Ural, Wanlockhead in Schottland. Zusammensetzung des mexikanischen: 74,00 basisch vanadinsaures Bleioxyd, 25,55 Chlorblei, 0,67 Eisenoxydhydrat; Zusammensetzung des schottischen: 66,326 Bleioxyd, 7,063, Blei 35,436 Vanadinsäure, 2,446 Salzsäure, 0,163 Eisenoxyd und Kieselerde Zu Kärnthen wurde in Drusen von Kalkspath auf Bleierzgängen ein Vanadinbleierz aufgefunden, welches aus kleinen weingelb bis bräunlich gelben, durchsichtigen Krystallen von 6,83 spec. Gew. bestand und sich ebenfalls aus vanadinsaurem Bleioxyd nebst Chlorblei zusammengesetzt zeigte. — Vanadinsaures Kupferbleioxyd aus Chili enthielt 54,9 — 54,97 Bleioxyd, 14,6 — 16,97 Kupferoxyd, 13,5 — 13,35 Vanadsäure, 4,6 — 4,68 Arseniksäure, 0,6—0,68 Phosphorsäure, 0,3—0,37 Chlorblei. Das Vanadium, welches im Jahre 1830 von Sefström entdeckt und als chemischer Grundstoff erkannt wurde, stellt ein schwarzes Pulver dar, welches unter starkem Druck Metallglanz erhält, kann aber auch als silberweißes, stark glänzendes, spröbes, leicht pulverisirbares Metall gewonnen werden. Bei gewöhnlicher Temperatur und im Wasser oxydirt es sich nicht, bis zum Rothglühen erhitzt, entzündet es sich und verbrennt zu schwarzem Oxyd nach längerem Glühen zu Vanadsäure. Schwefelsäure, Salzsäure und Flußsäure zeigen keine Einwirkung auf dasselbe, aber von Salpetersäure und Königswasser wird es zu einer blauen Flüssigkeit aufgelöst.

Für die Abscheidung des Vanads aus seinen Vorkommnissen hat man je nach der Natur derselben verschiedene Methoden ersonnen, nach denen man zunächst vanadsaures Ammoniak und dann Vanadsäure gewinnt, deren einige wenigstens angeführt werden sollen.

Aus dem Uranpecherz, dessen Bestandtheile beim Uran erwähnt worden sind, wird es z. B. für diesen Zweck mit gleichen Theilen Salpeter und kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen mit Wasser ausgekocht, das Filtrat genau durch Salpetersäure neutralisirt, mit Chlorbarium oder essigsaurem Bleioxyd gefällt, der ausgewaschene Niederschlag durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt; das erhaltene gelbe Filtrat wird mit Ammoniak neutralisirt und durch ein Stück Salmiak das vanadsaure Ammoniak gefällt, welches durch Glühen Vanadsäure liefert.*)

*) Anmerkung. Nach Patera läßt sich das Vanadin aus der bei der Verarbeitung der Joachimsthaler Uranerze erhaltenen Lösung (von vanadinsaurem, molybdänsaurem und ar-

Um das vanadinsaure Bleioxyd zu eben demselben Zweck zu benutzen löst man es in Salpetersäure, behandelt die verdünnte Lösung mit Schwefelwasserstoffgas, dampft die entstandene blaue Lösung von Vanadoxyd zur Trockne und erhitzt den Rückstand, wobei Vanadsäure zurückbleibt, oder kocht den Rückstand mit einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Ammoniak. Nach dem Erkalten wird dann vanadsaures Ammoniak auskrystallisiren, welches sich durch Umkrystallisiren reinigen läßt. — Auch kann man die salpetersaure Lösung, nachdem sie ammoniakalisch gemacht worden ist, mit Schwefelammonium im Ueberschuß versetzen und aus der vom Schwefelblei abfiltrirten Lösung durch eine Säure Schwefelvanad fällen, welches durch Rösten und Zusammenschmelzen mit Salpeter in vanadsaures Kali verwandelt wird aus dem man vanadsaures Ammoniak darstellt.

Zuerst wurde das Vanadium nur aus der Frischschlacke des Taberger-Eisens abgeschieden und man kann zur Darstellung des Vanadiums aus vanadhaltigen Frischschlacken folgendem Weg wählen. Dieselben werden in feingepulvertem Zustande mit dem gleichen Gewicht Salpeter und ebenso vielen kohlensaurem Kali eine Stunde lang mäßig geglüht mit Wasser ausgekocht, die Lösung mit Salpetersäure neutralisirt, durch Verdampfen die größte Menge Salpeters auskrystallisiren gelassen, und die Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd gefällt; der Niederschlag wird gesammelt, nach dem Abwaschen feucht mit einem Gemische aus rauchender Salzsäure und Alkohol digerirt und damit bis nahe zum Sieden erhitzt, wodurch alles Blei als Chlorblei und auch die Kieselsäure abgeschieden wird. Man filtrirt, dampft die grüne Lösung bis zur Syrupconsistenz ein, vermischt dieselbe mit einem Ueberschuß von concentrirter Kalilauge und leitet Chlorgas hinein, bis sich die Metalloxyde wieder mit gelber Farbe als Säure gelöst haben, wobei sich phosphorsaure Thonerde ausscheiden muß. Die Lösung wird darauf mit Ammoniak gesättigt, durch Abdampfen concentrirt und aus derselben dann durch ein Stück Salmiak vanadsaures Ammoniumoxyd gefällt. (Wöhler).

Aus vanadhaltigem Brauneisenstein, dem Bohnerz, kugeligem Thon-

---

sensaurem Alkali) gewinnen, wenn man dieselbe mit Salzsäure ansäuert, mit Galläpfelaufguß versetzt und vorsichtig mit Soda neutralisirt. Der dadurch erhaltene Niederschlag liefert nach dem Glühen vanadsaures Natron, welches zur Darstellung von Vanadin-Verbindungen benutzt werden kann

Schaffarick benutzte ein ähnliches Material von vanadsaurer Soda und gerbsaurem Vanadinoxyd, indem er dasselbe mit Soda und Salpeter zu gleichen Theilen verpuffte, und die durch Auskochen der Masse erhaltene Lösung, mit Chlorammonium fällte, den Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure behandelte, dann die rothbraune Lösung eindampfte, den Rückstand glühte, oder durch Erwärmen mit reiner Oxalsäure ein blaues schwefelsaures Vanadinoxyd überführte, die Krystalle, abpreßte, mit Weingeist abwusch und glühte.

eisenstein gewinnt man Vanadium, wenn das fein gepulverte Erz mit $^{1}/_{3}$ seines Gewichts Salpeter innig vermischt und in einem Tiegel eine Stunde lang einer schwachen Glühhitze ausgesetzt, und die erkaltete fein zerriebene Masse mit Wasser ausgelaugt wird. Die dadurch erzielte Lösung enthält Verbindungen von Vanadsäure, Chromsäure, Molybdänsäure, Arsensäure, Phosphorsäure, salpetrige Säure mit Kali und Thonerde. — Sie wird bis zur schwach alkalischen Reaction mit Salpetersäure neutralisirt, der sich bildende Niederschlag von Thonerde und Kieselerde wird abfiltrirt, zu dem Filtrat eine Lösung von Chlorbarium gesetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Dieser wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, mit einem nicht zu großen Ueberschuß von verdünnter Schwefelsäure gekocht; die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrite, rothgelbe Säurelösung mit Ammoniak neutralisirt und nach einer durch Abdampfen erfolgten Concentration durch Hineinlegen eines Stüks Salmiak vanadsaures Ammoniak gefällt.

Auch aus der Mansfelder Kupferschlacke ist Vanadinsäure abgeschieden worden und in neuerer Zeit ist sie in dem Gelbbleierz gefunden worden, aus welchem man sie erhielt, indem man das gepulverte Erz mit kohlensaurem Natron und Kohle zusammengeschmolzen, die erhaltene Masse mit Wasser auslaugte, die Lösung mit Salpetersäure übersättigte, und zur Trockne verdunstete, welche mit Wasser eine tief gelbe Lösung gab. Diese wurde mit Schwefelkalium gekocht, durch Salpetersäure zersetzt, das Schwefelmetall vollständig geröstet und dann mit Ammoniak behandelt. Durch Einlegen eines Stücks Salmiak in die Lösung scheidet sich vanadsaures Ammoniak ab (Wöhler).

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene vanadsaure Ammoniak wird durch Umkrystallisiren gereinigt und dann aus demselben durch Erhitzen in einem offenen Platintiegel Vanadsäure dargestellt. Aus der Vanadsäure erhält man endlich Vanadium, durch heftiges Glühen im Kohlentiegel, oder indem man Kaliumstücke mit Vanadsäure in einem Porzellantiegel über einander schichtet, dann erhitzt und das vanadsaure Kali durch Wasser von reducirtem Vanadium trennt. Auch aus Dreifach-Chlorvanadium in einer Kugelröhre erhitzt, durch welche man trocknes und luftfreies Ammoniak leitet, wird metallisches Vanadium erhalten.

Nach Deville's Meinung ist dieses Metall weit häufiger verbreitet, als bisher angenommen, und wird dasselbe vielleicht in der Industrie Anwendung finden können.

Verbindungen des Vanadiums.

Das Vanadium verbindet sich mit Sauerstoff in drei Verhältnissen zu Unteroxyd, Oxyd und der erwähnten Säure. Das Unteroxyd (VO); in

100 Th. 89,55 Vanad und 10,45 Sauerstoff stellt ein schwarzes fast metallglänzendes Pulver dar, welches durch Reduction der geschmolzenen Vanadsäure mittelst Wasserstoffgas erhalten wurde. Vanadoxyd (VO_2); in 100 Th. 81,06 Vanad und 18,94 Sauerstoff, wird durch Erhitzen eines Gemenges von 19 Th. Unteroxyd und 23 Th. Vanadsäure in einem Strom von Kohlensäuregas bis zum Weißglühen erhalten. Es erscheint als ein schwarzes, oft zusammengeschmolzenes Pulver, welches an der Luft sogleich braun, dann grün wird und sich zu Vanadsäure oxydirt. Es löst sich in Säuren und bildet Salze, welche sich in Wasser mit blauer Farbe auflösen, und aus denen durch kohlensaures Natron ein grauweißes Vanadoxydhydrat gefällt wird. — Vanadsäure (VO_3; in 100 Th. 74,04 Vanad und 25,96 Sauerstoff) deren Darstellung sich aus Obigem ergiebt, stellt ein ziegelrothes oder gelbrothes Pulver dar, welches leicht schmilzt und beim Erkalten zu einer rothgelben, krystallinischen Masse gesteht. — Sie ist nicht flüchtig, geschmacklos, röthet Lackmus, wird organische Substanzen leicht und löst sich nur wenig in Wasser, leicht in stärkeren Säuren zu gelben oder rothen Flüssigkeiten. Sie bildet mit Basen meistens gelbe Salze; einige hat man jedoch sowohl mit gelber Farbe, als auch farblos dargestellt. — So ist z. B. das für die Darstellung der Vanadsäure wichtige vanadsaure Ammoniumoxyd (NH_4O, VO_3) in neutralem Zustande ein weißes oder gelbliches Krystallmehl. Das zweifachsaure Salz hingegen erscheint in orangerothen Krystallen.

Schwefelvanadium (VS_2) wird erhalten, wenn man über glühendes Vanadoxyd Schwefelwasserstoffgas leitet und erscheint von schwarzer Farbe.

Schwefelvanadium VS_3 bildet sich in Gestalt eines braunen Niederschlags, wenn die Lösung eines vanadsauren Alkalis mit Schwefelammonium vermischt wird.

Chlorvanadium. Die dem Vanadoxyd entsprechende Verbindung (Vanadchlorid VCl_2) wird in schön blauer Lösung erhalten, wenn Vanadsäure mit Salzsäure behandelt. Ein Dreifach-Chlorvanadium bildet sich, wenn man über ein glühendes Gemenge von Vanadunteroxyd und Kohle Chlorgas leitet. Es stellt eine hellgelbe Flüssigkeit dar, welche bei 100° zersetzt wird. — Durch Glühen der fein zerriebenen und mit gleichviel Kienruß gemischten Säure im Wasserstoffgasstrom, dann im Kohlensäurestrom, zuletzt im zugeleiteten Chlorgas wurde Vanadinchlorid ($V Cl_3$) erhalten.

Erkennung der Vanadverbindungen.

In Phosphorsalz oder Borax lösen sich die Oxyde des Vanadins in der innern Flamme mit smaragdgrünen, in der äußern mit gelber Farbe auf. Kali

und kohlensaures Kali erzeugen in den Lösungen der Vanadoxydsalze einen grauweißen Niederschlag, der sich im Ueberschuß mit brauner Farbe löst. Ammoniak fällt braun. Blutlaugensalz einen gelben Niederschlag, der an der Luft grün wird. Schwefelwasserstoff fällt nicht. Schwefelammonium schwarzbraun, Galläpfelaufguß dunkelblau.

Chrom.

Das Chrom, das bis jetzt bekannte, hier zu besprechende Element ist ebenfalls sehr selten in der Natur verbreitet, aber in technischer Beziehung hat es seine gewisse Bedeutung und ist daher von größerer Wichtigkeit, als die letzteren Elemente, welche aufgeführt wurden. Das Hauptsächlichste seiner Erze ist der Chromeisenstein. Derselbe findet sich mit der Grundform des regelmäßigen Oktaëders in krystallinischen oder derben Massen, eisen-pechschwarz von 4,4—4,5 spec. Gew., mnß Serpentin oder Talkgestein zu Kriglag in Steyermark, bei Grochau in Schlesien, Frankreich, Norwegen, Nordamerika, in kleinern Körnern das Serpentin eingesprengt bei Todtmoos und Horbach im Schwarzwald, am Kaiserstuhl an. Die Zusammensetzung dieses Erzes ist im Wesentlichen Chromoxyd und Eisenoxydul $Fe\,O$, $Cr\,O_3$. Die folgenden Analysen geben die ganze Zusammensetzung verschiedener Chromeisensteinerze.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Chromoxyd	53	64,17	60,04	21,40	55,5	54,08
Eisenoxydul	34	18,42	20,13	34,0	33,0	25,66
Talkerde	—	6,68	71,45	3,0	6,0	5,36
Thonerde	1	10,83	11,85	16,0	2,0	9,02
Kieselerde	1	0,91	—	—	—	4,83
Manganoxyd	1	—	—	—	—	—

Nro. I. aus Sibirien Nro. II. ebendaher von Beresow bei Katharinenburg, Nro. III. Krystallisirter Chromeisenstein von Chester in Pensylvanien, Nro. IV. von Jhami, Nro. V. von Krieglach in Steiermark, Nro. VI. von Röraas in Norwegen.

Außer dem Chromeisenerz sind noch das Rothbleierz und der Chromocker als chromhaltige Vorkommnisse hier zu erwähnen. Das in schiefen rhombischen Säulen krystallisirende Rothbleierz, welches auch derb angeflogen und eingesprengt vorkommt und eine hyacinthrothe ins Morgenrothe übergehende Farbe besitzt, ist unter den Bleierzen erwähnt worden und entspricht der Formel, $Pb\,Cr\,O_3$, ist demnach chromsaures Bleioxyd (siehe Bleierze). Der Chromocker, weich zerreiblich, matt, blaßgelb, gras- und äpfelgrün findet sich meistens mit Chromeisenstein im Serpentin. Es ist ein Chromoxyd.

Das Chrom stellt ein zinnweißes bis stahlgraues sehr sprödes Metall dar, welches bei geringen Hammerschlägen zerspringt. Sein spec. Gewicht entspricht nach früheren Angaben 5,9 nach späteren aber 7,3. Das aus violettem Chromchlorid dargestellte Chrom ist ein hellgrün-krystallinisch-schimmerndes Pulver von 6,81 spec. Gewicht. An feuchter Luft ist es etwas beständiger als Eisen; es wird von Salzsäure, mit verdünnter Schwefelsäure aber schwierig zu Oxydulsalz gelöst. Von Salpetersäure soll es selbst in kochendem Zustande nicht angegriffen werden und in gleichem Zustande zersetzt es Wasserdampf, wie das Eisen. An der Luft verbrennt es zu Chromoxyd.

Man erhält das Chrommetall durch Reduction des mittelst in der Weißglühhitze, oder auch durch Zersetzung des Chlorchroms (Chromchlorids) mittelst Kalium und auch in spröden metallglänzenden Blättchen durch Zersetzung einer Lösung von Chromchlorid mittelst des galvanischen Stroms. Aus violettem Chromchlorid wird es nach Wöhler endlich erhalten, indem man 1 Th. jener Verbindung mit 2 Th. eines Gemenges aus 7 Th. Chlornatrium und 9 Th. Chlorkalium gemischt in einem gewöhnlichen Tiegel mit Zusatz von 2 Th. granulirtem Zink schmelzt, indem man das Ganze mit einer Lage zum Flusse bedeckt. Aus der geschmolzenen und erkalteten Masse wird das Zink durch Salzsäure aufgelöst, wonach das Chrommetall als krystallinisches Pulver zurückbleibt.

Verbindungen des Chroms.

Mit dem Sauerstoff verbindet sich das Chrom in ähnlichen Verhältnissen wie das Mangan und bildet damit Chromoxydul, Chromoxyd, Chromoxyduloxyd, Chromüberoxyd, Chromsäure, Ueberchromsäure.

Chromoxydul ($Cr\,O$; in 100 Th. 76,7 Chrom und 23,3 Sauerstoff). Setzt man zu einer Lösung von Einfach-Chlorchrom Kali- oder Natronlauge, so entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag, Chromoxydulhydrat, welcher sich sogleich nach seiner Entstehung in Chromoxyduloxyd verwandelt. Die Chromoxydulsalze sind meistens höchst unbeständig, äußerst kräftig desoxydirend. — Das Chromoxydul findet sich auch in der Natur in dem Pyroxen, einer Art Granat.

Chromoxyduloxyd ($Cr\,O, Cr_2\,O_3$) bildet sich, wie oben angegeben, wenn eine Lösung von Einfach-Chlorchrom unter Ausschluß der Luft durch Kalilauge zersetzt wird.

Chromoxyd (Cr_2O_3; in 100 Th. 68,7 Chrom und 31,3 Sauerstoff) findet sich in unreinem Zustande als Chromocker in der Natur; kommt im Chromeisenstein vor, und macht den färbenden Bestandtheil des Smaragds so wie einiger anderen Mineralien aus. Es erscheint als ein grünes

unschmelzbares Pulver oder in grün-schwarzen halbmetallisch-glänzenden, äußerst harten Krystallen und hat je nach der Methode der Darstellung ein verschiedenes Aeußere. Es ist durch Wasserstoffgas gar nicht, durch Kohle nur in strenger Weißglühhitze reducirbar. Nach dem Glühen ist es in Säure fast unlöslich. Sein spec. Gew. entspricht 5,21.

Die Darstellung des Chromoxyds aus dem Chromeisenstein geschieht nicht direct, sondern man wählt hierfür verschiedene andere Wege. So z. B. stellt man es aus dem chromsauren Kali (siehe weiter unten) nach folgenden Methoden dar. Man erwärmt zweifach-chromsaures Kali mit einer Lösung von Schwefelkalium, wobei die Chromsäure jenes Salzes unter Bildung von schwefelsaurem Kali reducirt wird und sich ein Niederschlag von Chromoxydhydrat ausscheidet, dem etwas Schwefel beigemengt ist. Ferner erhält man es durch Trocknen und Glühen von gleichen Gewichtstheilen zweifach-chromsaurem Kali und Schwefel oder eines Gemenges von 100 Th. des neutralen Salzes mit 40 Th. Schwefel oder auch gleichen Theilen der Ingredienzien. Hierbei reducirt der Schwefel die Chromsäure; es entweicht schweflige Säure während sich schwefelsaures Kali und Schwefelkalium bilden, welche mit Wasser ausgezogen werden.

Auch ein Gemenge von zweifach-chromsaurem Kali mit gleichen Theilen kohlensauren Kalis, Natrons oder Salmiak liefern nach dem Glühen Chlorkalium oder Chlornatrium mit Chromoxyd gemengt. Unter Entwicklung von Stickstoff verbindet sich nämlich der Sauerstoff des Kalis und der Chromsäure mit Wasserstoff des Salmiaks zu Wasser, während gleichzeitig Chromoxyd und lösliche Chrommetalle entstehen. — Glüht man ferner neutrales chromsaures Kali mit Salmiak, so bleibt ebenfalls Chromoxyd zurück.

Ein Gemenge von 4 Th. zweifach-chromsaurem Kali und 1 Th. Stärkemehl liefert geglüht und ausgelaugt ein kohlehaltiges Oxyd, aus welchem die Kohle durch Erhitzen an der Luft entfernt werden kann. — Anstatt des Stärkemehls kann jedoch auch Kohle genommen werden.

Mengt man ferner 240 Th. gepulvertes vollkommen trocknes zweifach-chromsaures Kali, 5 Th. trocknen Salmiak und 48 Th. Schießpulver mit einander, und bildet man kegelförmige Haufen aus diesen Materialien und zündet diese durch brennenden Zündschwamm an, so verglimmt der Haufen langsam von der Spitze bis zur Basis. Wird nun die Masse ausgelaugt, so bleibt Chromoxyd zurück.

Am schönsten erhält man das Chromoxyd durch Glühen von chromsaurem Quecksilberoxydul in einer Porzellanretorte. — Der Farbenton des auf diese Weise gewonnenen Oxyds wird sehr geschätzt und ist allen technischen Anforderungen entsprechend; aber leider ist die Darstellung für die Anwendung im Großen zu kostspielig.

Endlich erhält man das Chromoxyd auch durch Glühen des Chromoxyd-

hydrats (siehe weiter unten). Krystallisirt gewinnt man es wenn man neutrales chromsaures Kali in einem Strome trocknen Chlorgases erhitzt, wobei sich weißes krystallisirtes Chromoxyd und Chlorkalium bilden. Ebenso auch, wenn man den Dampf von chromsaurem Dreifach=Chlorchrom langsam durch eine schwachglühende Gasröhre leitet, die man mit Blech umhüllt hat. Jene Verbindung zerfällt dann in Chlor, Sauerstoff und Chromoxyd, welches mitunter in großen Krystallen auftritt.

Nach Arnaudon wird Chromoxyd von schöner Farbe erhalten, wenn man 128 Th. krystallisirtes, neutrales, phosphorsaures Ammoniak mit 149 Th. zweifach=chromsaurem Kali innig mischt, in wenig warmem Wasser löst und die Flüssigkeit bis zur dicklichen Consistenz abdampft. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse wird in kleine Stücke zertheilt, bis auf 170 — 180⁰ und zuletzt bis auf 200⁰ erhitzt, schließlich mit heißem Wasser ausgezogen, um die löslichen Theile zu entfernen, worauf ein schönes Chromoxyd erhalten wird.

Nach Schiff erhält man krystallisirtes Chromoxyd durch Erhitzen eines mit Chlornatrium überdeckten Gemenges von gleichem Gewichte zweifach=chromsauren Kali's und Chlornatriums bis zu heftigem Rothglühen, indem man den Tiegel langsam im Ofen erkalten läßt, worin sich die geschmolzene Masse unter Zurücklassung des Chromoxyds auflöst.

Unter dem Namen „Chromgrün," grüner Zinnober wird auch ein grünes Farben=Gemisch in den Handel gebracht und vielfach anstatt des reinen Chlomoxyds verwendet. Zu dem Ende mischt man z. B. ein fein glattbrechendes, helles Chromgelb mit Pariserblau und preßt die Mischung, wodurch ein fein glattbrechendes Chromgrün erhalten werden soll. Ein solches Product soll sich auch durch Beimengung von Thonerdehydrat erzielen lassen, zu welchem Zweck man 25 Pfd. ganz eisenfreien Alaun in heißem Wasser auflöst und diese Lösung mit einer klaren Soda=Auflösung zersetzt; den erhaltenen Niederschlag wässert man dann gut aus, schlämmt noch etwa 10 Pfd. Alabaster hinzu und mengt ihn endlich mit dem Niederschlage von 10 Eimern Chromlauge nebst der beliebigen Menge Pariserblau.

Recht lebhafte Nüancen des grünen Zinnobers sollen sich auf folgende Weise erzielen lassen. Gelbes Blutlaugensalz (blausaures Eisenkali) und chromsaures Kali werden in bestimmten Verhältnissen aufgelöst, und ebenso Eisenchlorid und essigsaures Bleioxyd in bestimmten Verhältnissen. Die Metallsalzlösung wird in die Lösungen der Alkalisalze gegossen gut umgerührt und der grüne Niederschlag (innige Mengung von Berlinerblau und Chromgelb gut ausgesüßt und getrocknet. Es lassen sich auf diese Weise verschiedene Nüancen herstellen.

Ein sehr schönes Chromgrün läßt sich auch erzielen, wenn man ein

Gemenge von 3 Th. Borsäure und 1 Th. zweifach-chromsaurem Kali glüht. Die geglühte Masse wird mit Wasser ausgezogen und das dabei zurückbleibende Chromoxydhydrat gesammelt und getrocknet. — Auch nimmt man nach einer anderen Methode statt des zweifach-chromsauren Kali's zweifach-chromsaures Natron.

Prüfung des reinen Chromoxyds.

Das ächte Chromoxyd löst sich in allen Säuren nur wenig; nur bei lange dauernder Digestion in Schwefelsäure löst es sich in dieser. Etwaige von der Darstellung herrührende oder in betrügerischer Absicht zugesetzte Beimengungen, lassen sich leicht erkennen, da sich die meisten in Wasser (wie Chlorkalium, Schwefelalkalien, schwefelsaures Kali) etwa durch unvollkommenes Auswaschen anhaftend, oder mit Salzsäure, wie absichtlich zugesetztes Chromgelb, Berggrün, Kreide 2c., lösen lassen.

Die unter dem Namen „grüner Zinnober oder Chromgrün" in dem Handel vorkommende Mischfarbe (aus Berlinerblau und Chromgelb) wird beim Behandeln mit Salzsäure blaugrün, indem sie eine Lösung liefert, welche, wenn die Salzsäure concentrirt war, weiße Krystalle absetzt; durch Natronlauge wird sie gelb, beim Einäschern bleibt ein brauner oder braungelber Rückstand nach dem Verkohlen.

Anwendung.

Das reine Chromoxyd oder ächte Chromgrün wird in der Glasfärberei, Porzellan- und Glasmalerei vielfach benutzt.

Den Glasflüssen ertheilt das Chromoxyd eine ausgezeichnet schön grüne Farbe, welche der des Smaragd gleicht; man benutzt es daher auch in der Porzellanmalerei und zwar sowohl auf der Glasur als auch unter der Glasur, da es höchst feuerbeständig ist. Zum Malen unter der Glasur wird es mit etwa einem Viertheil geschlämmten Quarz vermischt und das mit Schwefel bereitete und abgeschlämmte Oxyd soll für diesen Zweck ein herrliches Grün liefern.

Zum Malen auf der Glasur eignet sich das aus chromsaurem Quecksilberoxydul bereitete Chromoxyd vortrefflich, besonders wenn durch Vermischen des Quecksilbersalzes mit Kobaltoxydulhydrat oder arsensaurem Kobaltoxydul und Erhitzen ein Blaugrün erzielt und dies in erforderlichen Verhältnissen mit Gelb vermischt wird. — Auch in der Oelmalerei wird das Chromoxyd angewendet.

Der grüne Zinnober (die oben erwähnte gemischte Farbe) findet in

der Zeugfärberei und der Fabrikation von Tapeten, Papier vielfach Anwendung und soll für diesen Zweck ein besonderes Feuer ertheilen, wenn bei der Fabrikation der Farbe ein Zusatz einer geringen Menge einer Lösung von Indigo-Carmin genonnen wurde.

Chromoxydhydrat ist von hellgrauer, grüner bis schwarzer Farbe. Die Lösung ist gewöhnlich von röthlich-blauer Farbe; beim Erhitzen geht diese Farbe in eine grüne über. Es löst sich in Säuren und bildet sowohl krystallisirbare, als nicht krystallisirte Salze. Man erhält das Hydrat durch Fällen einer Chromoxydsalzlösung mittelst Ammoniak, oder durch Reduction eines chromsauren Salzes durch mit Salzsäure und einer organischen Substanz, wie Zucker, Kleesäure, Stärkemehl, Fällen der erhaltenen Chromchloridlösung mittelst Ammoniak ꝛc. Die durch Reduction mittelst organischer Substanzen aus den chromsauren Salzen erhaltenen Chromoxydsalze sind meistens grün gefärbt und geben mit Ammoniak versetzt einen grünen Niederschlag von Chromoxydhydrat, der bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet dunkelgrün wird, der Formel $Cr_2 O_3$, 6 HO entspricht, und durch Kali und Natronhydrat aufgelöst wird. Beim Kochen der grünen Flüssigkeit fällt ein anderes Hydrat nieder, welches 1 M. G. Wasser weniger enthält. Dieses Hydrat liefert mit den Säuren grüne meistens nur krystallisirbare Salze. Wird eine concentrirte Lösung des unten weiter besprochenen Chromalauns mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuß versetzt, so entsteht ein rother Niederschlag der sich allmälig auflöst. Bleibt die Flüssigkeit in gewöhnlicher Temperatur längere Zeit stehen, so entweicht das Ammoniak und es scheidet sich ein violettes Hydrat ab. Dieses giebt mit Säuren rothe Lösungen, enthält 9 M. G. Wasser, die bei 75° schon zu entweichen beginnen und bei 120° völlig ausgetrieben werden, wo dann aber das grüne Oxyd zurückbleibt. Hat man die mit Ammoniakflüssigkeit erhaltene rothe Lösung auf höchstens 51° erwärmt, so entsteht ein grünlich-graues pulverförmiges Hydrat, welches mit Säuren violette Salze liefert. Beim Erwärmen geht dieses Hydrat in ein grünes über, erhitzt man bis nahe zum Glühen, so tritt in dem entwässerten Oxyd eine lebhafte Feuererscheinung ein und die Löslichkeit desselben in Säuren ist verschwunden.

Chromüberoxyd ($Cr O_2$), eine dem Manganüberoxyd entsprechende Oxydationsstufe, stellt ein dunkel-braunes Pulver dar, welches durch gelindes Erhitzen salpetersauren Chromoxyds oder eines Gemenges von Chromoxydhydrat mit Chromsäure gewonnen wird, auch durch Vermischen einer Lösung von neutralem chromsaurem Kali mit der Lösung eines neutralen Chromoxydsalzes erhält man einen braunen Niederschlag von Ueberoxyd.

Chromsäure ($Cr O_3$); in 100 Th. 52,27 Chrom und 47,73 Sauerstoff, findet sich in der Natur mit Bleioxyd verbunden als Rothbleierz. Im

reinen Zustande erscheint sie als eine rothe Masse oder in schönen rothen Krystallen, die an der Luft zerfließen und sich in Wasser mit gelbbrauner Farbe lösen. Beim Erhitzen schmilzt sie; bei 300° wird sie aber in Chromoxyd und Sauerstoff zerlegt. Durch organische Körper erleidet sie eine Reduction zu Chromoxyd. Sie schmeckt schwach sauer, hintennach zusammenziehend, färbt wegen ihrer organisch-oxydirenden Eigenschaft die Haut, so wie überhaupt organische Substanzen gelb. Papier und Leinwand werden im Dunkeln sehr langsam, am Lichte fast augenblicklich davon angegriffen, sie hinterlassen einen braunen Fleck, welcher allmälig bei längerem Aussetzen der Sonne bläulichgrau wird. Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, liefert die Chromsäure eine rothe krystallisirbare, leicht zerfließliche Verbindung, die sich beim Erhitzen in Sauerstoff und schwefelsaures Chromoxyd zerlegt. Mit Salzsäure giebt sie eine Art Königswasser, indem Chromchlorid und Wasser sich bilden, während freies Chlor in der Flüssigkeit gelöst bleibt, $2\, Cr\, O_3 + 6\, Cl\, H$ geben $Cr_2 Cl_3 + 6\, HO + 3\, Cl$.

Die Chromsäure läßt sich auf verschiedene Weise darstellen; so z. B. durch gelindes Erwärmen von 1 Th. Flußspath, 3 Th. rauchendem Vitriolöl und 1 Th. chromsaurem Bleioxyd in einer bleiernen Flasche, die durch mehrere Oeffnungen den Luftzutritt gestattet. Es bilden sich Dämpfe von Dreifach-Fluorchrom, welche durch die Feuchtigkeit der Luft in entweichende Flußsäure, und sich sublimirende Chromsäure zerlegt werden. Oder man destillirt aus einem Platintiegel ein Gemenge von 4 Th. chromsaurem Bleioxyd, 3 Th. Flußspath und 5 Th. concentrirter Schwefelsäure. Es bildet sich schwefelsaures Bleioxyd und schwefelsaurer Kalk, während Dämpfe von Fluorchrom übergehen, die in ein Wasser haltendes Platingefäß geleitet werden, und sich in Flußsäure und Chromsäure zersetzen. Auf einem einfachen Wege erhält man die Säure, wenn man die Lösung von zweifach-chromsaurem Kali mit Kieselflußsäure fällt; es fällt Kieselfluorkalium zu Boden, während Chromsäure in Lösung bleibt, die durch Abdampfen erhalten wird. Auch durch Zersetzen einer warmen Lösung von zweifach-chromsaurem Kali mit concentrirter Schwefelsäure läßt sich die Chromsäure erhalten, indem man die sich pulverförmig abscheidende Chromsäure mittelst Glaspulver filtrirt. Endlich kann auch chromsaurer Baryt zur Darstellung dienen, welchen man mittelst verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Man digerirt die beiden Ingredienzen mit einander, fällt aus dem Filtrate, welches Chromsäure und sauren chromsauren Baryt enthält, den Baryt mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure, filtrirt und dampft ab.

Ueberchromsäure $Cr_2\, O_7$ ist nur in ihrer Lösung in Aether bekannt. Man erhält sie wenn man eine Lösung von Chromsäure mit Wasserstoffüberoxyd zusammenbringt. — Die Lösung besitzt eine blaue Farbe.

Erkennung des Chroms und der wichtigsten Oxydationsstufen desselben.

Durch Phosphorsalz und Borax wird das Chromoxyd, so wie dessen Salze, sowohl in der inneren, als auch der äußeren Flamme zu einem klaren schwachgelblichen Glase aufgelöst, dessen Farbe beim Erkalten ins Grünliche übergeht. Die Chromsäure und deren Verbindungen verhalten sich ebenso. Werden unlösliche chromsaure Salze mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron geschmolzen und wird dann die Masse mit Wasser behandelt, so erhält man eine von dem darin gelösten Alkali gelb gefärbte Lösung, welche bei Zusatz einer Säure mehr roth wird.

Aus den Lösungen der Chromoxydsalze fällen Kali und Natron einen bläulich grünen Niederschlag von Chromoxydhydrat, der sich in einem Ueberschuß des Fällungsmittels vollkommen und leicht zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit löst. Ammoniak bewirkt eben denselben Niederschlag von Chromoxydhydrat, welcher im Ueberschuß des Fällungsmittels zu einer pfirsichblüthrothen Flüssigkeit aufgelöst wird, aus der sich beim Erhitzen der Niederschlag vollständig abscheidet. Kohlensaurer Baryt fällt mit basischem Salz gemengtes Hydrat; phosphorsaures Natron bringt in neutralen blaurothen Lösungen einen violetten Niederschlag hervor; in grünen entsteht erst nach einiger Zeit ein grüner dicker Niederschlag. Schwefelwasserstoff und Blutlaugensalz wirken nicht auf die Lösungen ein; Schwefelammonium fällt Oxydhydrat. In blaurothen Chromoxydlösungen erzeugt ein Ueberschuß von Ammoniakflüssigkeit und nachheriger Zusatz von schwefliger Säure einen blauen, in grünen Lösungen sogleich einen grünen Niederschlag.

Die Chromsäure wird durch Schwefelwasserstoff reducirt, läßt man daher dieses Gas mit ihren Lösungen oder den eines chromsauren Salzes einwirken, wenn letzterem eine freie Säure z. B. Salpetersäure oder verdünnte Schwefelsäure zugesetzt worden ist, so wird sich die Chromsäure in Chromoxyd verwandeln. Desgleichen läßt sich auch die Chromsäure durch schweflige Säure, Erhitzen mit Salzsäure, besonders bei Zusatz von Alkohol durch metallisches Zink, durch Erhitzen mit Weinsteinsäure, Kleesäure ꝛc. reduciren, und diese Einwirkungen sind dadurch charakterisirt, daß die rothe und gelbe Farbe der Lösung in die grüne übergeht. Schwefelammonium fällt Oxydhydrat; salpetersaures Silberoxyd dunkel-purpurroth, Chlorbarium gelblichweiß, essigsaures Bleioxyd gelb. Die Lösung eines chromsauren Alkalis wird durch schwefelsaures Eisenoxydul zuerst gelbbraun gefällt; setzt man aber mehr des Fällungsmittels hinzu, so löst es den Niederschlag zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit auf, welche bei noch größerem Zusatz grün wird, durch Zinnchlorür wird die Lösung eines neutralen chrom-

sauren Alkalis nach Zusatz von Salzsäure in eine grüne Chromoxyd enthaltende Flüssigkeit verwandelt.

Zur Bestimmung des Chroms, wenn dasselbe als Oxyd oder Chlorid in einer Lösung enthalten ist, benutzt man Ammoniakflüssigkeit und fällt dadurch Chromoxydhydrat, um aber auch die durch den Ueberschuß aufgelösten Mengen desselben zu erhalten, läßt man die Flüssigkeit bis zur vollständigen Entfärbung in der Wärme stehen. Das auf einem Filter gesammelte Hydrat wird nach dem Auswaschen und Trocknen in einem bedeckten Tiegel vorsichtig geglüht, wonach Chromoxyd zurückbleibt, aus welchem sich das Chrom berechnen läßt. Hat man das Chrom als Chromsäure in Lösung, so fällt man diese durch salpetersauren Baryt, als chromsauren Baryt, oder durch salpetersaures Bleioxyd, als chromsaures Bleioxyd, oder durch salpetersaures Quecksilberoxydul, als chromsaures Quecksilberoxydul, oder man kann die Chromsäure zu Chromoxyd reduciren, dieses fällen und daraus die Menge der Säure berechnen.

Bei Anwendung des Baryt- oder Quecksilbersalzes darf die Lösung nicht sauer sein; ist sie alkalisch, so neutralisirt man mit Salpetersäure. Aus dem chromsauren Baryt läßt sich dann die Menge der Chromsäure berechnen. Das chromsaure Quecksilberoxydul wird nach dem Auswaschen mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul geglüht und hinterläßt Chromoxyd.

Benutzt man salpetersaures Bleioxyd zur Fällung, so behandelt man das erhaltene chromsaure Bleioxyd mit Wasser und Salzsäure oder Schwefelsäure, fügt dann nach und nach Weingeist hinzu und erwärmt, um so die Chromsäure zu reduciren. Denn aus dem Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd läßt sich nicht mit Sicherheit die Menge der Chromsäure berechnen.

Zur Trennung des Chromoxyds von anderen Oxyden, hat man je nach der Verschiedenheit der Oxyde einen verschiedenen Weg einzuschlagen. Von der Thonerde trennt man dasselbe durch einen Ueberschuß von Kalilauge und nachheriges Kochen der alkalischen Lösung, wodurch das Thonerdehydrat von der Kalilauge gelöst wird; während Chromoxydhydrat gefällt wird. Auch kann man Chromoxyd und Thonerde durch Ammoniak aus ihrer Lösung fällen und den erhaltenen Niederschlag mit Salpeter schmelzen, die geschmolzene Masse mit Wasser und Salzsäure auflösen, und aus der Lösung, welche nun das Chrom als Chromsäure enthält, die Thonerde durch kohlensaures Ammoniak fällen.

Finden sich neben Chromoxyd, Baryt und Strontian in einer und derselben Lösung, so entfernt man den letzteren durch Schwefelsäure. Von Kalk- und Talkerde trennt man Chrom in der Weise, daß man den durch Ammoniak gefällten Niederschlag mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali in einem

Platintiegel so lange glüht bis das Chromoxyd in Chromsäure umgewandelt ist und die Masse ruhig fließt. Die geschmolzene Masse wird dann mit Wasser ausgelaugt, die Lösung neutralisirt und die Chromsäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul bestimmt. Dieser Weg paßt für alle Basen, welche mit dem Chromoxyd, gleichzeitig durch Ammoniak gefällt werden, z. B. auch zur Trennung vom Eisenoxyd. Vom Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Manganoxydul, Zinkoxyd, ebenso auch von den Talkerde läßt sich das Chromoxyd durch kohlensauren Baryt trennen. Von den Metallen, welche durch Schwefelwasserstoffgas getrennt werden, ist die Trennung sehr leicht, und ebenso von den Alkalien.

Verbindungen des Chroms mit Schwefel und Chlor.

Schwefelchrom. Leitet man getrocknetes Schwefelwasserstoffgas über weißglühendes Chromoxyd oder glühendes Chromchlorid, oder über Chromsäure, oder erhitzt man Chromoxyd in Schwefelkohlenstoff bis zum Weißglühen oder schmilzt man Chromoxyd mit Fünffach-Schwefelkalium zusammen, so erhält man eine, je nach der Darstellungsweise, schwarze pulverige oder krystallinisch-glänzende Masse, welche in ihrer Zusammensetzung dem Chromoxyd entspricht, d. h. aus $Cr_2 S_3$ besteht und in 100 Th. 52,26 Chrom und 47,74 Schwefel enthält.

Einfach-Chlorchrom (Chromchlorür, Cr Cl; in 100 Th. 42,57 Chrom und 57,43 Chlor). Behandelt man Chromchlorid (siehe weiter unten) in der Glühhitze mit trocknem Wasserstoffgas, so bildet sich unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure wasserfreies Chromchlorür in Gestalt einer weißen salzigen Masse, welche sich unter Wärmeentwicklung in Wasser ohne Rückstand löst. Die Flüssigkeit ist blau, nimmt aus der Luft rasch Sauerstoff auf und verwandelt sich in eine Verbindung, welche $Cr_2 Cl_2 O$ entspricht.

Aus der blauen Lösung fällen Kali und Natron einen braungelben Niederschlag von Oxydhydrat. Ammoniak fällt blau, Schwefelalkalien erzeugen eine schwarze Fällung von Schwefelchrom.

Chromchlorid ($Cr_2 Cl_3$; in 100 Th. 33,17 Chrom und 66,83 Chlor) erscheint in prächtig violetten Blättchen, die nur in fein zertheiltem Zustande und bei lange einwirkender hoher Temperatur in Wasser löslich sind. Schwefelsäure wirkt nicht darauf ein; auch andere Säuren und Königswasser wirken nicht darauf ein. Mit alkalischen Chlorüren bildet es Doppelchloride.

Es wird erhalten wenn man Chromoxyd mit fein zertheilter Kohle innig gemengt in einer Glas- oder Porzellanröhre unter Erhitzen mit Chlorgas behandelt, läßt sich aber auch gewinnen, wenn man Schwefelchrom in Chlorgas erhitzt.

Chromsaures Dreifach-Chlorchrom (chromsaures Chromüberchlorid $2\,CrO\,Cr\,Cl_3$) ist eine tiefrothe Flüssigkeit, welche bei 120° siedet, deren Dampf einem spec. Gew. von 5,48 entspricht und durch eine glühende Röhre geleitet, krystallisirtes Chromoxyd absetzt. Man erhält die Verbindung, wenn 10 Th. Kochsalz, 17 neutrales oder 12 zweifach-chromsaures Kali zusammengeschmolzen, nach dem Erkalten in Stücke zerschlagen und in einer Retorte mit 30 Th. rauchender Schwefelsäure übergossen werden. Die gegenseitige Einwirkung erfolgt sehr stürmisch unter heftiger Erhitzung. Man hat daher mit der Retorte eine gut abzukühlende Vorlage zu verbinden. — Auch mit dem Brom, Jod und Fluor geht das Chrom verschiedene Verbindungen ein, krystallinisches Fluorchrom bildet sich z. B. wenn Chromoxydhydrat oder metallisches Chrom in wässeriger Flußsäure gelöst und die dadurch erhaltene grüne Flüssigkeit abgedampft wird. Bei der Destillation von chromsaurem Bleioxyd oder Kali mit Flußspath und concentrirter Schwefelsäure entwickeln sich rothe Dämpfe von Chromüberfluorid, welche sich in einer gut abgekühlten Vorlage zu einer rothen Flüssigkeit verdichten, die mit Wasser in Chromsäure und Fluorwasserstoff zerfällt.

Chromoxydsalze.

Schwefelsaures Chromoxyd. Durch Auflösung von 8 Th. bei 100° getrocknetem Chromoxydhydrat in 9 Th. englischer Schwefelsäure, erhält man das neutrale Salz ($Cr_2\,O_3$, $3\,SO_3$) in grüner Lösung, die aber weder beim Verdampfen noch durch Zusatz von Weingeist ein krystallisirtes Salz liefert. Nach längerem Stehenlassen erstarrt die Lösung zu einer krystallinischen Masse, welche vom Wasser mit blaurother Farbe gelöst wird, und aus dieser Lösung wird durch Zusatz von Weingeist violettes Krystallmehl gefällt, welches neutrales schwefelsaures Chromoxyd mit 15 M. G. Wasser $= Cr_2\,O_3\;3\,SO_3 + 15\,HO$ ist und in 100 Th. 23,8 Chromoxyd, 35,8 Schwefelsäure nnd 40,3 Wasser enthält. Eine nicht zu concentrirte wässerige Lösung mit so vielen Weingeist versetzt, daß eben eine permanente Fällung eintreten will, in einem mit Blase zugebundenen Gefäße zur Seite gestellt, liefert das Salz in schön blauen Oktaëdern. Erhitzt man jene ursprüngliche grüne Flüssigkeit über 100°, so giebt man zunächst Wasser ab, und sobald die Temperatur von 350° erreicht ist, verwandelt sich die grüne Masse in ein pfirsichblüthrothes in Wasser völlig unlösliches Salz, welches der Formel: $2\,(Cr_2\,O_3,\;3\,SO_3) + SO_3$, HO entspricht, aber richtiger wasserfreies, neutrales schwefelsaures Chromoxyd $Cr_2\,O_3\;3\,SO_3$ (39 Chromoxyd und 61 Schwefelsäure) ist. Auch durch Lösen von 5 Th. Chromoxydhydrat in $12^1/_2$ Th. concentrirter Salzsäure, verdünnt mit $12^1/_2$ Th. Wasser, eine

Viertelstunde gekocht, liefert, wenn sie nach dem Erkalten mit $7^1/_2$ Th. concentrirter Schwefelsäure, mit 15 Theilen Wasser verdünnt, und endlich mit 120 Th. Weingeist geschüttelt wird, schwefelsaures Chromoxyd. Ferner erhält man das schwefelsaure Salz noch, wenn 1 Th. Chromsäure in $1^1/_2$ Th. Schwefelsäure, mit 3 Th. Wasser verdünnt, gelöst und die Lösung mit Weingeist versetzt wird.

Zweidrittel-schwefelsaures Chromoxyd ($Cr_2O_3, 2SO_3$) wird erhalten, wenn eine gesättigte Lösung von Chromoxydhydrat in verdünnter Schwefelsäure verdampft wird; erscheint als eine grüne Masse.

Chromalaun (oder schwefelsaures Kali + schwefelsaurem Chromoxyd) ($KO, SO_3 + Cr_2O_3, 3SO_3 + 24HO$ in 100 Th. 17,38 schwefelsaures Kali, 39,89 schwefelsaures Chromoxyd und 43,23 Wasser). Dieses Doppelsalz krystallisirt, wie der gewöhnliche Alaun (Thonerde-Kali-Alaun) und die anderen erwähnten Alaune in Achtflächneru, von dunkelpurpurner Farbe; die kleinen durchscheinenden Krystalle sind schön rubinroth. Zur Auflösung des Salzes sind 7 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur erforderlich; die Lösung ist violett, aus der Weingeist das Salz unverändert fällt; erhitzt man sie aber bis auf 70—80°, so färbt sie sich grün und man erhält beim Verdampfen keine Alaunkrystalle sondern Krystalle von schwefelsaurem Kali, während schwefelsaures Chromoxyd aufgelöst in der Mutterlauge zurück bleibt.

Der Chromalaun läßt sich auf folgende Weise am einfachsten darstellen: Man mischt 3 Th. einer gesättigten Lösung von neutralem chromsaurem Kali, gemengt mit einem Theil concentrirter Schwefelsäure und dann mit 2 Th. Alkohol, welcher nach und nach hinzugegossen werden muß, damit eine Erwärmung des Gemisches vermieden wird, die eine Zersetzung des Alauns herbeiführen würde. Aus dieser Lösung krystallisirt dann die Lösung heraus. Auch kann man anstatt des neutralen Salzes, zweifach chromsaures Kali wählen, wozu, wenn die Reduction durch Weingeist bewerkstelligt werden soll, auf 1 M. G. des Salzes 4 M. G. Schwefelsäure erforderlich sind: denn $KO, 2CrO_3$ und $4SO_3$ geben $KO, SO_3 + Cr_2O_3, 3SO_3$. Wählt man als Reductionsmittel anstat des Weingeists, schweflige Säure, so hat man auf 1 M. G. des chromsauren Salzes nur 1 M. G. Schwefelsäure zu nehmen.

Man leitet nämlich durch die wässerige Lösung von 1 M. G. zweifach-chromsaurem Kali und 1 M. G. Schwefelsäure schwefligsaures Gas, so lange es verschluckt wird, unter Abkühlen, damit sich die Flüssigkeit nicht zu sehr erwärmt: ($KO, 2CrO_3 + SO_3 + 3SO_2$ liefern $KO, SO_3 + Cr_2O_3, 3SO_3$.)

Ferner kann man auch 3 Th. zweifach-chromsaures Kali in 12 Th. Wasser gelöst mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure vermischen, und nach-

dem das Gemisch in einer mit Wasser umgebenen Porzellanschale erkaltet ist, unter Umrühren mit 80 procentigem Weingeist vermischen. Nach 24 Stunden lagert sich ein grauviolettes krystallinisches Pulver ab, wird dieses auf einem Filter mit kaltem Wasser abgewaschen, bis es rein violett erscheint und dann bei einer Temperatur von 35° in möglichst wenig Wasser aufgelöst und die Lösung an einen kühlen Ort gestellt, so erhält man nach 24 Stunden, schöne große Chromalaun-Krystalle.

Salpetersaures Chromoxyd ($Cr_2O_3, 3NO_5$). Wird Chromoxydhydrat in Salpetersäure gelöst, so erhält man eine grüne Lösung die beim Erkalten violett wird und obige Verbindung enthalten soll, welche jedoch durch Weingeist nicht gefällt wird. Beim Verdunsten liefert die Lösung nur eine gummiartige Masse. Bei großem Ueberschuß von Salpetersäure wurden aus einer concentrirten Lösung schwierig Krystalle erhalten, welche $Cr_2O_3 NO_5 + 18HO$ entsprechen. Die übrigen Salze müssen hier unerwähnt bleiben.

Chromsäure-Salze.

Die Chromsäure verbindet sich, wie bei dieser erwähnt, mit Basen zu chromsauren Salzen, welche größten Theils eine gelbe oder rothe Farbe besitzen und meistens in Wasser löslich sind. Das Baryt-, Blei-, Wismuth-, Silberoxyd- und Quecksilberoxydulsalz sind jedoch unlöslich. Als die wichtigsten chromsauren Salze sind folgende aufzuführen: neutrales und zweifach chromsaures Kali, chromsaures Bleioxyd, chromsaures Zinkoxyd, chromsaures Quecksilberoxydul, chromsaures Silberoxydul.

Chromsaures Kali. 1) Neutrales, einfach- oder gelbes chromsaures Kali, (KO, CrO_3 in 100 Th. 48,3 Kali und 51,7 Chromsäure) krystallisirt in citronengelben undurchsichtigen sechsseitigen Säulen von kühlendem bitterlichem Geschmack. Es schmilzt beim Erhitzen und färbt sich dabei grün. Es löst sich leicht und zwar in ungefähr 2 Th. Wasser, aber nicht in Alkohol auf. Die Lösung ist alkalisch und citronengelb; 1 Th. des Salzes soll 40,000 Th. Wasser deutlich färben. Verdampft man die Lösung, so erhält man erst rothe Krystalle von zweifach-chromsaurem Kali und aus der stark alkalischen Mutterlauge schießt dann das neutrale Salz an. Stärkere Mineralsäuren, selbst organische Säuren verwandeln das neutrale Salz ebenfalls in ein zweifach-saures. Durch Glühen mit Schwefel, Salmiak und andern reducirenden Substanzen wird die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt.

2) Zweifach- oder rothes chromsaures Kali ($KO, 2CrO_3$. — In 100 Th. 31,8 Kali, 68,2 Chromsäure). Dieses Salz erscheint in

schönen, dunkelorangerothen Säulen oder Tafeln, welche bitter, kühlend, metallisch schmecken, sich in 10 Th. Wasser von mittlerer Temperatur, aber nicht in Alkohol auflösen. Siedendes Wasser löst sie in reichlichem Maße auf, weshalb man aus einer heiß gesättigten Lösung sehr schöne Krystalle erhält. Die Lösung wie das Salz selbst wirken als ätzendes Gift. Schmilzt man das Salz unter der Rothglühhitze, so bildet sich beim Abkühlen eine krystallinische Masse, deren Krystalle dieselbe Gestalt haben, wie die aus der Lösung sich abscheidenden, aber weiter abgekühlt zu Pulver zerfallen. In sehr hoher Temperatur giebt es Sauerstoff aus, mit starker Schwefelsäure behandelt liefert es einen starken Strom desselben. Gegen Schwefel, Salmiak, schweflige Säure ꝛc. verhält es sich wie das neutrale Salz.

Die Darstellung dieser für die Gewinnung anderer chromsaurer Salze und als Färbungsmittel so wichtigen Salze geschieht im Großen aus dem Chromeisenstein auf folgende Weise.

Der Chromeisenstein wird zunächst durch Pochen, Mahlen und Schlämmen von dem beigemengten Gestein möglichst vollständig befreit; denn Kieselerde, und thonerdehaltige Verbindungen wenn sie beigemengt bleiben, erzeugen bei den späteren vorzunehmenden Operationen, Verbindungen, die schwer abzuscheiden sind. Das so gereinigte, fein pulverisirte Erz wird mit Potasche oder mit der Hälfte, nach Andern mit 67% getrockneten Salpeters unter Zusatz von Potasche auf der Sohle eines Flammenofens geschmolzen, wobei das im Erze enthaltene Chromoxyd und Eisenoxydul sich durch Aufnahme von Sauerstoff zu Chromsäure und Eisenoxyd oxydiren. Der Salpeter beschleunigt natürlich die Oxydation, wegen des Reichthums an Sauerstoff; wird hingegen Potasche allein genommen, so muß um die Oxydation zu bewirken, für reichlichen Luftzutritt gesorgt werden; dennoch geht jedoch die Oxydation weit langsamer von Statten als bei Gegenwart von Salpeter. Nach vollendeter Schmelzung wird die Masse, (welche neutrales chromsaures Kali, unzersetzt gebliebenes kohlensaures Kali, und ätzendes Kali, auch wohl etwas kieselsaures Kali, sowie Thonerde, Kali, unzersetzten Chromeisenstein, Eisenoxyd enthält) zerstoßen und mit heißem Wasser ausgelaugt, wobei gewisse Gemengtheile ungelöst bleiben, während die löslichen Salze, chromsaures Kali, kohlensaures Kali, Thonerde, Kali und auch etwas kieselsaures Kali aufgenommen werden. Man kocht die Lösung einige Stunden lang und gießt dann eine klare Flüssigkeit vom Rückstande ab, welchen man noch einige Male mit Wasser abspült um die Kieselerde und Thonerde zu entfernen, welche namentlich bei einem Ueberschuß von Salpeter und Potasche aufgelöst werden, setzt noch vorsichtig etwas Holzessig zu der Lösung, wodurch eine Zersetzung hervorgerufen wird, welche die Ausscheidung der Kieselerde und Thonerde zur Folge hat. Die klare Lösung

wird dann bis zur Salzhaut eingedampft und das abgeschiedene Krystallmehl wird zum Abtropfen in Körbe gebracht. Dieses wird wieder in Wasser aufgelöst, die Lösung abgedampft und gehörig concentrirt in großen irdenen Krystallisirnäpfen in erwärmten Zimmern krystallisiren gelassen. Ist die Lauge alkalisch, so schießt neutrales Salz an, ist sie aber nach dem Zusatz von Holzessig neutral, so schießt zuerst rothes oder zweifach-chromsaures Kali an und dann aus der alkalisch gewordenen Lösung das neutrale Salz; da aber in dies neutrale Salz leicht Potasche einziehen kann, so wird die Lösung mit Essigsäure oder Holzessig, seltener mit verdünnter Salpetersäure gewöhnlich sauer gemacht, um das chromsaure Kali nicht als neutrales, sondern als zweifach-chromsaures zu gewinnen, welches dadurch gebildet wird, daß die zugesetzte Säure dem neutralen Salze die Hälfte der Base entzieht. — Aus dem durch Umkrystallisiren gereinigten zweifach-chromsauren Salze kann das neutrale Salz leicht durch Sättigung der Lösung mit kohlensaurem Kali (d. h. durch Zusatz desselben so lange noch Aufbrausen entsteht) und Abdampfen der Lösung erhalten werden.

Jedoch gewährt die angeführte Verarbeitung des Chromeisensteins manche Nachtheile, da einmal die teigige Beschaffenheit der geschmolzenen Masse verursacht, daß der Chromeisenstein sich zu Boden setzt, wobei das Eindringen der oxydirenden Substanzen erschwert wird, weshalb häufiges Umrühren erforderlich ist. Sodann wirkt die stark alkalische Schmelze auf die Sohle des Flammenofens lösend ein und es bildet sich kieselsaures Kali, dessen Kali verloren geht und welches der Krystallisation des chromsauren Salzes nachtheilig ist. Seitdem das daher bekannt ist, daß Kalk mit Chromeisenstein gemengt, und unter Zutritt der Luft hinreichend erhitzt, das Chromoxyd bestimmt, sich mit Sauerstoff zu Chromsäure zu verbinden, (die sich dann mit Kalk vereinigt) bedient man sich im Großen auch des Kalkes, indem man fein gemahlenen Chromeisenstein mit Kreide oder fein gemahlenem Kalkstein gemengt unter Luftzutritt in einem Flammenofen erhitzt, wodurch neutraler chromsaurer Kalk gebildet wird, aus dem sich die Kalisalze leicht darstellen lassen. Es werden z. B. 100 Th. Chromeisenstein von 53% Oxyd getrennt mit 90 Th. Kalkstein oder 50 Th. gebranntem Kalk in Fässern die um ihre eigene Achse drehbar sind, durch anhaltendes Drehen innig gemengt und das erhaltene Gemenge wird in einer 2 Zoll hohen Schicht 9—10 Stunden auf der Sohle eines Flammenofens unter öfterem Umrühren der Rothglühhitze ausgesetzt.

Sobald dann die Masse gelblich grün erscheint und sich eine Probe bis auf wenige sandige Theile in Salzsäure löst, ist die Umwandlung in chromsauren Kalk erfolgt.

Die gelbgrüne leicht zerreibliche Masse wird dann gemahlen, mit

heißem Wasser angerührt und so lange mit Schwefelsäure versetzt, bis die Flüssigkeit blaues Lackmuspapier röthet.

Durch diesen Zusatz wird der neutrale chromsaure Kalk in Gyps und zweifach chromsaures Salz verwandelt, welches in Lösung geht; denn 2(CaO, CrO_3) + SO_3 liefern CaO SO_3 + CaO, 2 CrO_3. Da aber diese außer dem Kochsalz auch noch etwas gleichzeitig gebildetes schwefelsaures Eisenoxyd enthält, so setzt man etwas geschlämmte Kreide hinzu, wodurch das Eisenoxyd des Eisensalzes gefällt wird, ohne daß sich der Neutralisationszustand der Flüssigkeit ändert. Die von dem aus Gyps und Eisenoxyd, Kieselsäure &c. bestehenden Bodensatz abgegossene Flüssigkeit enthält neben zweifach-chromsaurem Kalk noch eine geringe Menge Gyps und kann ohne Weiteres zur Darstellung von chromsaurem Kali, so wie zu andern chromsauren Salzen, wie z. B. Chromgelb verwendet werden. Um das erste Salz daraus zu gewinnen, versetzt man die Lösung mit Potaschelösung, wodurch ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk erzeugt wird, während nur zweifach-chromsaures Kali in der Lösung bleibt und durch Abdampfen in schönen rothen Krystallen gewonnen wird.

Nach einer anderen in neuester Zeit empfohlenen Methode soll man geglühten Chromeisenstein (1100 Th. von 45% Chr.-Gehalt) mit Wasser ablöschen, alsdann, naß zwischen Mühlsteinen von Quarzgestein oder gußeisernen Mahlflächen mahlen und so fein pulverisirt in einem gußeisernen Kessel mit 44% kohlensaurem Kali und 90% Kreide vermischen. Dieses Gemenge soll bald hierauf gefrittet, d. h. bei einer Temperatur von 500° C. (400° R.) ausgetrocknet, und die zerhackte Masse in irdene Retorten gebracht werden, welche am untern Theil durch einen gußeisernen Kopf geschlossen sind, der mit Oeffnungen versehen ist, die zum Einströmen vorher erhitzter Luft dienen welche die Oxydation des Chroms bewerkstelligen muß; der obere Kopf der Retorte wird ebenfalls mit einem Schornstein in Verbindung gebracht, welcher mit einem Register versehen ist, um das Ausströmen der ihres Sauerstoffs beraubten heißen Luft reguliren und sie zur Verwendung ihrer Wärme über die Flüssigkeit eines Abdampfkessels leiten zu können.

Die auf die Weise erhaltene geröstete Masse wird gemahlen und mehrere Male mit kochendem Wasser behandelt, um alles neutrale chromsaure Kali auszuziehen; die letzten Wasser werden zum Erschöpfen eines gerösteten Materials benutzt. — Etwa vorhandenen chromsauren Kalk fällt man durch einen erforderlichen Zusatz von kohlensaurem Kali. — Um aus dem neutralen chromsauren Kali, zweifach-chromsaures Kali zu erhalten dampft man die Lösung desselben bis zu 1/3 ihres Volumens ein und sättigt zur Hälfte mit schwacher Schwefelsäure. Das gebildete rothe Salz kann dann sogleich von dem sich ausscheidenden unauflöslichen schwefelsauren Kali, durch Absetzen-

lassen getrennt werden, worauf man die Flüssigkeit vollends eindampft und in Krystallisirgefäße abgießt. —

Aus 100 Kilogramm Chromeisenstein von obigem Gehalt (mit einem Zusatz von 90 Kilogr. Kreide 44 Kilogr. Potasche von 30% Gehalt) sollen nach diesem Verfahren 78 Kilogramm zweifach-chromsaures Kali erhalten werden.

Eine andere Methode besteht darin, daß der Chromeisenstein in gemahlenem Zustande mit Holzkohlenpulver gemischt und im Flammenofen erhitzt, zersetzt wird. Die aus dem Ofen herausgenommene Masse wird in Kuchen mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wodurch sich das in dem Erz enthaltene Eisen in Eisenvitriol umwandelt, welches auf diese Weise als Nebenproduct gewonnen wird. Der Rückstand in dem Kuchen wird mit Wasser ausgelaugt, getrocknet und wie nach dem oben beschriebenen Verfahren mit kohlensaurem Kali behandelt, um chromsaures Kali daraus zu gewinnen. Nach diesem Verfahren wird eine einzige Operation sofort alles im Chromerz enthaltene Chromoxyd in Chromsäure verwandeltn, was nach den obigen Verfahrungsarten nicht erreichbar ist. Endlich hat man auch vorgeschlagen, die chromsauren Salze durch Glühen eines innigen Gemenges von gleichen Theilen Kalifeldspath und gebranntem Kalk mit $^1/_4$ fein zertheiltem Chromeisenstein auf dem Heerde eines Flammenofens zu gewinnen, wobei durch hinreichenden Luftzutritt der Kalk nach 18—20 Stunden in chromsauren und kieselsauren Kalk übergeführt wird, von denen der erstere seine Säure unter Aufnahme von Kieselsäure an das Alkali des Feldspaths abgiebt.

Durch Behandlung der Masse mit Wasser erhält man neutrales chromsaures Kali in Lösung und durch Zusatz von Säuren leicht das saure Salz.

Einem andern Vorschlage zufolge soll man gepulverten Chromeisenstein mit 2 Th. Kalk und 2 Th. schwefelsaurem Kali gemengt 18—20 Stunden lang in einem Tiegel schmelzen und endlich ist auch empfohlen worden, Chromeisenstein mit einem gleichen Gewicht Kochsalz oder Chlorkalium gemengt in einem Flammenofen bis zur angehenden Weißglühhitze unter fortwährendem Darüberleiten von stark erhitzten Wasserdämpfen zu zersetzen. Es entsteht dann je nach der Wahl des obigen Materials chromsaures Natron oder Kali.

Aus den verschiedenen Darstellungsmethoden ergiebt sich hinreichend, wie man aus dem gewonnenen neutralen Salz das saure und umgekehrt erhält, demnach mag angeführt werden, daß man das letztere und erstere leicht durch Zusatz von Schwefelsäure zur Lösung des erstern erhalten kann oder auch indem man ersteres in Essigsäure löst. Die Umwandlung des sauren Salzes in neutrales wird, wie erwähnt, durch kohlensaures Kali erzielt.

Prüfung der Reinheit.

Als Verunreinigungen des chromsauren Kalis, die sich in dem neutralen häufiger finden als in dem sauren, sind namentlich schwefelsaures Kali, Thonerde, Chlorkalium und salpetersaures Kali anzuführen. Das schwefelsaure Kali entdeckt man, wenn man der angesäuerten Lösung des Salzes Chlorbarium zusetzt, welches im Fall die Verunreinigung vorhanden ist, einen weißen Niederschlag erzeugt. Ist das Salz gewogen worden, so läßt sich durch Wägen des schwefelsauren Baryts auch die Menge des schwefelsauren Kali bestimmen (116,5 Th. schwefelsauren Baryt entsprechen 87,2 Gewichtstheilen schwefelsaurem Kali).

Um Thonerde aufzufinden, löst man ungefähr ein Loth des Salzes in destillirtem Wasser, setzt etwas Salzsäure und Weingeist zu, kocht die Mischung bis sie ganz grün geworden ist. Alsdann übersättigt man sie mit Aetznatronlösung, kocht und filtrirt, versetzt das Filtrat bis zur Sättigung mit Salzsäure und giebt Ammoniak hinzu, wodurch etwa vorhandene Thonerde als Hydrat in weißlichen Flocken gefällt wird. Chlorkalium erkennt man durch Zusatz von Salpetersäure und salpetersaurer Silberlösung es wird sich ein weißer Niederschlag von Chlorsilber bilden. Für den Nachweis von etwa beigemengtem salpetersauren Kali erwärmt man eine Probe des zerriebenen Salzes in einer Retorte mit englischer Schwefelsäure und destillirtem Wasser zusammen. War salpetersaures Kali vorhanden, so wird sich in einer gut abgekühlten Vorlage Salpetersäure sammeln, die sich durch die bekannten bei der Erkennung der Salpetersäure angeführten Proben, nämlich durch Indigolösung, durch Erwärmen mit Kupferdrehspänen, oder durch Eisenvitriol erkennen läßt.

Anwendung.

Das chromsaure Kali erleidet in den Künsten und Gewerben eine ausgedehnte Anwendung, sowohl zur Erzeugung gelber Malerfarben (des Chromgelbs, Chromroths, des chromsauren Zinkoxyds 2c.) als auch zur Erzeugung von gelben und grünen Farben, in der Färberei, Zeugdruckerei und Papierfabrication 2c.

Es dient in der Färberei und Zeugdruckerei als Reservage, als Entfärbungsmittel, erleichtert die Erzeugung von Weiß auf grünem und braunem Grunde, bewirkt als oxydirendes Mittel die Entwicklung und Erhöhung des Farbentons gelber und rother Farbstoffe, so z. B. bei Catechubraun, Schwarz aus Bleisalzen 2c. Dem Chemiker bietet das chromsaure Kalisalz den Ausgangspunkt zur Darstellung anderer chromsauren Salze; ferner dient als

Erkennungsmittel für Blei- und Quecksilbersalze ꝛc. zur Scheidung des Baryts vom Strontian ꝛc. Das zweifach-chromsaure Kali kann auch zur Darstellung von Sauerstoffgas benutzt werden und ist auch wegen dieser Eigenschaft, in höherer Temperatur Sauerstoffgas abzugeben zur Verbrennung organischer Körper zum Behuf der Elementaranalyse neben chromsaurem Bleioxyd empfohlen worden und wie Verfasser sich überzeugt hat ganz vorzüglich zu gebrauchen.

Dreifach-chromsaures Kali ($KO, 3\,CrO_3$; in 100 Th. 23,79 Kali und 76,61 Chromsäure) krystallisirt in tiefrothen perlglänzenden, in Wasser leicht, auch in Alkohol löslichen Prismen, welche bei 150° schmelzen. Man erhält die Verbindung, wenn man eine Auflösung von zweifach-chromsaurem Kali mit Salpetersäure versetzt, verdampfen läßt.

Chromsaures Natron. Gelbes neutrales (NaO, CrO_3) krystallisirt aus einer alkalischen Lösung mit 10 M.-G. (52%) Wasser in gelben durchsichtigen, herb metallisch schmeckenden an der Luft und in Wasser sehr leicht löslichen Krystallen (von der Form der Glaubersalzkrystalle), welche sehr leicht schmelzen. Bei 30° setzt sich aus der geschmolzenen Masse oder wenn eine Lösung des Salzes oberhalb 30° verdampft, scheidet sich ein wasserfreies Salz aus. — Das wasserhaltige enthält 18,18 Natron, 25,53 Chromsäure und 52,29 Wasser.

2) Das rothe zweifach-chromsaure Natron krystallisirt in rothen dünnen Säulen und ist noch leichter löslich in Wasser, als das neutrale.

Beide Salze können wie die Kalisalze aus dem Chromeisenstein mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron oder dem chromsauren Kalk, oder endlich nach der zuletzt angedeuteten Methode mittelst Chlornatrium erhalten werden. Ferner läßt es sich aus Chromsäure und kohlensaurem Natron gewinnen. Das neutrale Salz läßt sich endlich durch Glühen von 1 Th. Chromoxyd mit 12 Th. salpetersaurem Natron, Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser und Abdampfen der Lösung erhalten. Versetzt man eine Lösung dieses Salzes mit Salpetersäure oder Essigsäure, so erhält man die oben bezeichneten Krystalle des zweifach-sauren Salzes.

Chromsaurer Baryt (BaO, CrO_3; in 100 Th. 60,10 Baryt und 39,90 Chromsäure), ein hellgelbes in Wasser unlösliches, geschmackloses Pulver, welches durch Salpetersäure, Salzsäure und Chromsäure zu zweifach-chromsaurem Baryt mit rother Farbe aufgelöst wird, welcher neutralisirt das neutrale Salz liefert.

Durch Vermischen von Barytsalzlösung (selbst sehr verdünnter) mit einer Lösung von chromsaurem Kali erhält man das neutrale Salz sehr leicht als hellgelben pulverigen Niederschlag. In neuerer Zeit ist der chromsaure Baryt unter dem Namen: „gelbes Ultramarin“ als Malerfarbe in den Handel gebracht worden.

Chromsaurer Strontian (SrO, CrO_3) wird in Gestalt eines hellgelben Niederschlags aus sehr concentrirten Lösungen der Strontiansalze durch chromsaures Kali niedergeschlagen. Da diese Verbindung bedeutend leichter löslich ist, als der chromsaure Baryt, so kann das chromsaure Kali zur Unterscheidung der beiden alkalischen Erden gebraucht werden.

Chromsaurer Kalk kann, wie oben erwähnt, im Großen erhalten werden, bildet sich aber auch beim Vermischen nicht zu verdünnter Lösungen von chromsauren Kali- und Kalksalzen allmählig als hellgelber Niederschlag.

Chromsaures Zinkoxyd bildet sich, wenn die Lösung eines Zinksalzes z. B. Zinkvitriols mit neutralem gelbem chromsaurem Kali versetzt wird, unter Erzeugung von saurem chromsaurem Kali, in Gestalt eines schön gelben flockigen Niederschlags, als basisches Salz, welches aber nach einiger Zeit in ein Doppelsalz, orangefarbenes chromsaures Zinkoxyd-Kali ($KO, CrO_3 + ZnO, CrO_3$) übergeht. Auch durch Behandlung von Zinkoxyd mit einer heißen Lösung von saurem chromsaurem Kali wird, unter Bildung von neutralem Salz, ein schönes strohgelbes chromsaures Zinkoxyd erhalten. — Bringt man kohlensaures Zinkoxyd in eine Lösung von Chromsäure, so entsteht ebenfalls ein basisches, krystallinisches unlösliches Salz, welches der Formel: $4\,ZnO, CrO_3 + 5\,HO$ entspricht und in 100 Th. 62,98 Zinkoxyd, 14,53 Chromsäure und 17,49 Wasser enthält.

Anwendung.

Das aus Zinkvitriol und chromsaurem Kali erhaltene chromsaure Zinkoxyd wird wegen seiner schönen beständigen Farbe wie Chromgelb als Malerfarbe benutzt, und findet in der Kattundruckerei Anwendung, da der schön gelbe Niederschlag sich in Ammoniak auflöst und nach der Verflüchtigung des Ammoniaks als unlösliches Pulver wieder abscheidet.

Die Prüfung des im Handel vorkommenden chromsauren Zinkoxyds auf Verunreinigungen geschieht auf ähnliche Weise wie die des Chromgelbes.

Chromsaures Bleioxyd, neutrales (PbO, CrO_3) in 100 Th. 68,9 Bleioxyd und 311 Chromsäure; findet sich wie unter Blei erwähnt worden, in der Natur als Rothbleierz in rothen schiefen rhombischen Säulen und wird auf künstlichem Wege dargestellt, erscheint es je nach der Darstellungsmethode als citronengelbes bis dunkelorangegelbes Pulver, welches den Namen Chromgelb führt und wegen der Schönheit und Beständigkeit seiner Farbe außerordentlich geschätzt wird. Es ist geruch- und geschmacklos, in Wasser unlöslich, verändert sich nicht an der Luft und im Licht, läßt sich mit vielen Mineral- und Pflanzenfarben ohne verändert zu werden vermischen; es löst sich in Aetzkalilösung, schmilzt in der Glühhitze unter Abgabe von

Sauerstoff und hinterläßt ein braunes Gemenge von Chromoxyd und basisches chromsaures Bleioxyd. Mit Salzsäure und Weingeist in der Wärme behandelt bildet sich Chromchlorid und Chlorblei aus demselben, von denen das letztere in der weingeisthaltigen Flüssigkeit unlöslich ist.

Das Chromgelb wird erhalten, wenn man die Auflösung von Bleizucker (essigsaures Bleioxyd) oder eines andern neutralen Bleioxydsalzes mit einer Auflösung von neutralem oder zweifach-chromsaurem Kali vermischt, indem sich die Chromsäure dieser Salze mit dem Bleioxyd zu unlöslichem chromsauren Bleioxyd verbindet und niederschlägt, während das Kali sich mit der Essigsäure zu essigsaurem Kali verbindet, welches aufgelöst bleibt.

Um 1 M. G. neutrales chromsaures Kali vollständig zu zersetzen, ist 1 M. Gew. Bleizucker erforderlich: denn KO CrO_3 + PbO, C_4 H_3 O_3 liefern PbO, CrO_3 + KO,C_4 H_3 O_3 (d. h. chromsaures Kali und essigsaures Bleioxyd liefern chromsaures Bleioxyd und essigsaures Kali.

Bei Anwendung von zweifach-chromsaurem Kali hat man jedoch auf 1 M. Gew. desselben zur vollständigen Zersetzung 2 M. Gew. Bleizucker zu nehmen.

Enthält das chromsaure Kali freies Alkali, so ist der entstandene Niederschlag von orangerother Farbe, während bei vorhandener Säure mehr ein citronengelber Niederschlag sich erzeugt. Waren die angewendeten Flüssigkeiten concentrirt, so erhält man einen orangefarbenen Niederschlag, und so lassen je nach dem Verwalten der Basis oder Säure, oder ob die Fällung kalt oder warm erfolgt 2c., verschiedene Farbennüancen von hellem Citronengelb bis ins Dunkelorangerothe erzeugen. Zur Darstellung des Chromgelbs im Großen kann man z. B. in folgender Weise verfahren. Zur Herstellung einer Bleiauflösung kann man etwa 4 kleine $1^1/_2$ Fuß hohe und 3 Fuß im Durchschnitt enthaltende Holzbottiche, welche sämmtlich dicht über dem Boden mit Hähnen versehen, terrassenförmig über einander gestellt sind, mit gekörntem Blei (durch Eingießen von geschmolzenem in Wasser erhalten) füllen und bei geschlossenen Hähnen den obersten Bottich, mit einer Füllung von starkem Brantweinessig versehen. Nach einigen Minuten wird der Hahn geöffnet und die Flüssigkeit nach und nach in die übrigen Bottiche abgelassen, um so ein bläulich-weißes Oxydhäutchen zu erzeugen; ist dieses erreicht, so läßt man die Flüssigkeit in einen Sammelbottich ab, giebt dem obersten Bottich seine Essigfüllung, läßt das Blei damit $^1/_2$—1 Stunde in Berührung und entleert den Bottich nach und nach in die übrigen Bottiche bis die gesättigte Lösung in dem Sammelbottich anlangt, die Flüssigkeit enthält ein basisch-essigsaures Bleioxyd; sie wird daher mit so vielem Essig versetzt, bis sie Lackmus schwach röthet und dann zum Klären in einen großen Laugenbottich gebracht.

Andererseits bereitet man eine Lösung von zweifach-chromsaurem Kali,

indem man 50 Pfd. dieses Salzes mit etwa 10 Gewichtstheilen Wassers durch Erwärmen in einem kupfernen Kessel auflöst und die Lösung in einem Bottich so weit mit Wasser verdünnt, daß die ganze Menge 1000 Pfund ausmacht.

Um nun durch Vermischen der beiden auf eben beschriebene Weise erhaltenen Laugen, einen schönen Chromgelb-Niederschlag zu erhalten, muß zunächst die Concentration des Bleiessigs festgestellt werden, welche man auf die Weise durch Versuche ermittelt, daß man mittelst einer graduirten Glasröhre sich überzeugt, wie viele Raumtheile Bleilauge erforderlich sind um 10 gleiche große Raumtheile Chromlauge ihres Chromsäuregehalts vollständig zu berauben, so daß sie weder Bleioxyd noch Chromsäure enthält. Man mißt 10 Raumtheile der erwähnten Lösung von rothem chromsaurem Kali ab, und bringt sie in ein Wasser enthaltendes Gefäß, wägt dann die Röhre und füllt sie bis zu einem beliebigen Theilstrich mit Bleilauge, von der man so lange in die Chromlauge tröpfelt, als sich noch ein Niederschlag bildet; die verbrauchte Bleilauge entspricht dem Gehalte der vorräthigen. Man kann dann danach die ganze Menge der Lauge verarbeiten.

Um die verschiedenen Nüancen von Chromgelb herzustellen, wendet man verschiedene Methoden an, die in dem chemischen Bestand der verschiedenen Chromgelbfarbe begründet sind.

Jedoch erhält man durch die Fällung einer Bleiauflösung sowohl mit gelbem als auch mit rothem chromsaurem Salze einen dunkel citronengelben Niederschlag, der in beiden Fällen eine gleiche chemische Zusammensetzung hat, nämlich ein neutrales chromsaures Bleioxyd ist, welches in 100 Th. 68,15 Bleioxyd und 31,85 Chromsäure enthält.

Obgleich nach Habich's Ansicht besondere Schönheit der Nüancen von Chromgelb im Voraus am besten dann bestimmt werden kann, wenn man auflösliche Bleisalze anwendet, so wird doch häufig das Chromgelb aus Chlorblei und schwefelsaurem Bleioxyd bereitet, namentlich da diese unlöslichen Bleiverbindungen, vielfach als Nebenproducte, (das letzte Salz z. B. kann von essigsaurer Thonerde) erhalten werden. — Behandelt man die beiden unlöslichen Bleisalze mit einer Auflösung von chromsaurem Kali, so bildet sich chromsaures Bleioxyd und zwar je nach der Menge, des chromsauren Kalis in mehr oder weniger hellgelben Farben. 100 Th. frisch gefälltes Chlorblei können durch 27 Thl. zweifach-chromsaures Kali und 100 Th. schwefelsaures Bleioxyd durch 23 Th. zweifach-chromsaures Kali in citronengelbes Chromgelb umgewandelt werden. Wird im letzteren Falle die Menge des Chromsäure-Salzes auf 10 Th. vermindert, so erhält man helles Chromgelb. — Zur Umwandlung des schwefelsauren Bleioxyds in Chromgelb, mittelst einfach-chromsauren Kalis werden 25 Th. desselben auf 75 Th. Bleisalz empfohlen.

Eine sehr schöne lockere Farbe von hellcitronengelber Nüançe wird erzielt, wenn man die erwähnte Chromlauge mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure versetzt und eine Doppelverbindung von neutralem chromsaurem mit schwefelsaurem Bleioxyd ($Pb\,Cr\,O_3 + Pb\,SO_3$) erzeugt. Die erwähnte Chromlauge enthält in einer Menge, welche ein 25 Pfd. Wasser fassendes Gefäß (Handeimer) füllt, 0,86 Pfd. Chromsäure und bedarf daher einen Zusatz von 0,78 Pfd. englischer Schwefelsäure.

Eine andere Doppelverbindung ($Pb\,Cr\,O_3 + 2\,(Pb\,O\,SO_3)$) von schwefelgelber Farbe und glattem Bruch, erhält man bei einem Zusatz von 1,46 Pfd. Schwefelsäure.

Zur praktischen Darstellung der ersten Verbindung soll man zweckmäßig einen 4 Fuß hohen und 4 Fuß weiten, mit Zapflöchern in verschiedener Höhe versehenen Bottich von Kienholz bis zu $^2/_3$ mit Wasser füllen, dann die zur Zersetzung von $12^1/_2$ Pfund saurem, chromsaurem Kali (10 Handeimer Chromlauge) erforderliche Bleilauge hineinbringen, auf der andern Seite diese Menge Chromlauge in einem kleinen Bottich (von Tannenholz, 350 Pfd. Wasser fassend, und mit einem Krahn am Boden versehen) mit 7 Pfd. 27 Loth Schwefelsäure versetzen und nach gehörigem Umrühren und durch den geöffneten Krahn die gehörig umgerührte Bleiauflösung ablassen. Nach dem Umrühren läßt man die Farbe sich absetzen, gießt die überstehende (viel Essigsäure enthaltende) Lauge ab und wäscht die Farbe noch einige Male durch Umrühren mit Wasser aus, bringt sie dann auf das Filter (ein Filter mit Filtersack) und sogleich auf Trockenbretter, die sich an einem möglichst kühlen Ort befinden müssen. Nachdem der Farbenbrei fest geworden ist, schneidet man ihn in quadratische Stücke und läßt ihn an der Sonne völlig austrocknen. Die zweite Doppelverbindung von schwefelgelber Nüançe wird in derselben Weise, aber mit $14^3/_5$ Pfd. Schwefelsäure auf 10 Eimer Chromlauge, niedergeschlagen. Sie muß rasch ausgewaschen, filtrirt und dann schleunigst so scharf als möglich gepreßt, in Stücke geschnitten und an einem Orte im Schatten getrocknet werden.

Durch eine entsprechende Abänderung im Schwefelsaure-Zusatz läßt sich natürlich jede beliebige Aenderung der Farbennüançe erzielen.

(Ueber Prüfung und Anwendung der Chromgelbfarben siehe weiter unten.)

2) Basisch halb-chromsaures Bleioxyd ($2\,PbO\,Cr\,O_3$; in 100 Th. 81,16 Bleioxyd und 18,84 Chromsäure; nach anderen Angaben 81,06 Bleioxyd und 18,94 Chromsäure, oder Chromroth (österreichischer oder Chromzinnober) eine in Wasser unlösliche, sich durch Licht und Luft nicht verändernde zinnoberrothe Farbe. Man erhält dieselbe z. B., wenn man das neutrale, chromsaure Bleioxyd oder Chromgelb mit verdünnter Kalilauge

digerirt wodurch demselben die Hälfte Chromsäure entzogen wird. — Um 100 Th. feuriges Chromgelb in Chromroth zu verwandeln, sollen 24—30 Th. Kalihydrat (d. h. eine diese Menge Kalihydrat enthaltende Kalilauge) erforderlich sein. Anstatt der Kalilauge kann man auch Kalkmilch, oder neutrales chromsaures Kali anwenden.

Auch erhält man das halb-basisch chromsaure Bleioxyd wenn man geschlämmtes Bleioxyd mit neutralem chromsauren Kali behandelt. Krystallinisches Chromroth, welches an Farbe und Feuer dem Zinnober gleichkommt oder ihn gar übertrifft, erhält man sehr schön, wenn in schmelzenden Salpeter nach und nach neutrales chromsaures Bleioxyd eingetragen, und der zur Schmelzung benutzte Tiegel vom Feuer entfernt wird, ehe noch die Zersetzung des Salpeters vollständig erfolgt ist. Das geschmolzene Salz wird dann von dem am obern Boden befindlichen basischen Bleisalze, so viel es möglich ist, abgegossen und letzteres, um die auflöslichen Salze zu entfernen rasch ausgesüßt. War die angewendete Temperatur zu hoch, so erhält man ein bräunliches Product, war dieses aber zu lange mit der Salzmasse in Berührung, so erhält es eine gelbliche Farbe.

Nach einer andern Vorschrift soll man gepulvertes Chromerz, mit 3 Th. Chilisalpeter gemischt, mehrere Stunden lang bei Weißglühhitze auf einander wirken lassen, die erkaltete Masse mehre Male auslaugen, bis auf $^1/_4$ eindampfen und heiß mit einer concentrirten Bleizuckerlösung so lange vermischen als der Niederschlag roth erscheint. Nach Habich unterscheiden sich alle Chromrothnüançen von dunkelstem Zinnoberroth bis zur matten Mennigfarbe durch die Größe der Krystalle, welche die Hauptmasse des krystallinischen Pulvers bilden. Zu einem gleichförmigen feinen Pulver zerrieben, sollen die Nüançen von verschiedenster Dunkelheit ein ganz gleiches Product liefern. Ungestörte Krystallbildung ist demnach das Hauptbedingniß für die Herstellung eines Chromroths von großer Farbentiefe.

Habich verfährt auch folgendermaßen. Ein Niederschlag von einem neutralen chromsauren Bleioxyd wird in verschiedene gleich große Portionen abgemessen und in jeder Beziehung ganz gleichen Gläsern mit verschiedenen Mengen Kali- oder Natronlauge von etwa 20° B. (z. B. 5 Raumtheile des Farbenschlammes mit 2 oder $2^1/_2$ oder 3 Raumtheile der Lauge) rührt rasch um und läßt die chemische Zersetzung in größter Ruhe vor sich gehen. Das auf diese Weise erhaltene dunkleste Product läßt man sich als Norm dienen und merkt sich zur augenblicklichen Anwendung und für die Folge genau das Verhältniß, um es in größerem Maßstabe benutzen zu können. Für diesen Zweck mischt man, wie ermittelt, den Chromgelb-Niederschlag mit Aetzlauge in einem Farbebottich, rührt um bis die Mischung geschehen ist, wonach nun plötzlich die Umsetzung der Bestandtheile durch ein rasch hervortretendes Roth

sich kundgeben wird. Man läßt diesen Proceß $1^1/_2$ Stunde lang ruhig vor sich gehen, gießt dann die Lauge ab und wäscht das krystallinische Chromroth mit reinem Wasser aus.

Chromorange. Wird weniger Kalilauge oder chromsaures Kali genommen, als zur Umwandlung von neutralem chromsaurem Bleioxyd in ein basisches Chromroth erforderlich ist, so erhält man orangefarbene Producte, die in den mannigfaltigsten Nüancen unter dem Namen „Chromorange" in den Handel kommen. Ebenfalls sollen z. B. 55 Th. kohlensaures Kali oder 12—18 reiner Aetzkalk zu Kalkmilch gelöscht mit 100 Th. Chromgelb ein sehr schönes Chromorange liefern.

Prüfung der Reinheit.

Chromgelb, Chromroth oder Chromorange sind oftmals mit Schwerspath, Kreide, Gyps, und wie aus den angeführten Doppelverbindungen sich ergiebt, in mannigfachster Menge mit schwefelsaurem Bleioxyd versetzt.

Um diese Beimengungen zu entdecken, behandelt man die zu prüfende Farbe zunächst mit Salpetersäure, in welcher unter Erwärmung sie in reinem Zustande vollkommen löslich sein soll. Schwerspath bleibt dabei ganz ungelöst, Gyps und schwefelsaures Bleioxyd werden, wenn sie in beträchtlicher Menge vorhanden sind, zum Theil ungelöst bleiben. Der weiße ungelöst gebliebene Theil wird gesammelt, getrocknet und in einer Schale an der Luft erhitzt; entweichen dabei schwefligsaure Dämpfe, so deuten diese auf schwefligsaures Bleioxyd, welches durch Erhitzen einer kleinen Probe auf Kohle mit Soda vor dem Löthrohre sich vollends durch metallische dehnbare Kügelchen zu erkennen giebt. Da aber daneben Schwerspath und Gyps vorhanden sein können, so kocht man einen Theil des Ungelösten mit Salzsäure und Wasser und filtrirt. Bringt Schwefelwasserstoffgas in dem Filtrat keine braune Färbung hervor, so ist die Probe bleifrei, und erzeugt ein wenig Chlorbarium eine weiße Fällung, so ist Gyps vorhanden, erfolgt eine solche nicht, so ist der in Salpetersäure ungelöste Theil der Farbe Schwerspath.

Die Gegenwart von Kreide giebt sich schon durch Aufbrausen beim Uebergießen mit verdünnter Salpetersäure zu erkennen und ist in der Lösung genau nachzuweisen, indem man derselben einige Tropfen Weingeist zusetzt, erwärmt, (wodurch eine gelbe Lösung grünlich wird) und etwas kleesaures Ammoniak beimischt bis kein Niederschlag mehr erfolgt; endlich mit etwas Essigsäure ansäuert und erwärmt. Im Fall nun der mit Kleesäure erhitzte Niederschlag ungelöst bleibt, hat man auf Kalkerde zu schließen, welche entweder von Gyps oder Kreide herrühren kann. Mit Salpetersäure behandelt

liefern die im Handel vorkommenden sogenannten Chrombleifarben eine grüne Lösung mit weißem Bodensatz, der bei starker Verdünnung verschwindet. In Aetznatronlauge werden sie gelöst, und zwar das Chromroth mit gelber Farbe. Im Feuer werden sie rothbraun, sind schmelzbar und liefern auf Kohle mit Soda Bleikörner.

Anwendung des chromsauren Bleioxyds (resp. der verschiedenen Farben.)

Die Anwendung der besprochenen chromsauren Bleisalze, in verschiedenen Farbennüançen, namentlich das Chromgelb als sehr geschätzte Malerfarbe, zum Lackiren, Anstreichen rc. ist hinreichend bekannt; außerdem werden sie aber auch in der Baumwollenfärberei und Zeugdruckerei in ausgedehntem Maße verwendet. Das basische Salz oder Chromroth bildet z. B. auf Baumwolle ein ausgezeichnetes Orange, welches beständiger als Chromgelb ist, da es nicht wie dieses durch Alkalien verändert wird. Zur Darstellung desselben erzeugt man zunächst mit den baumwollenen Stoffen ein kräftiges Chromgelb, indem man sie zu wiederholten Malen abwechselnd in Auflösungen von Bleizucker und chromsaurem Kali taucht und dann auswäscht; alsdann prüft man die Stoffe durch kochende Kalkmilch, wonach sie sogleich orangenfarben werden, indem der Kalk dem neutralen chromsauren Bleioxyd einen Antheil (1 M. G.) Chromsäure entzieht und damit (1 M. G.) neutralen chromsauren Kalk bildet, welcher sich in der Flüssigkeit auflöst, während auf der andern Seite, basisch chromsaures Bleioxyd erzeugt wird. — Bei niederer Temperatur wird das chromsaure Bleioxyd vom Kalkwasser völlig aufgelöst und die Zeugstoffe bleiben weiß zurück.

Ebenso werden auch mit Chromgelb gefärbte Zeuge mit Zinnsalz behandelt, nach dem Spülen weiß erscheinen, da der Zinnzusatz das Chromgelb zerstört. — Durch Chromroth lassen sich auch selbst braune Farbennüançen erzeugen, (siehe übrigens Weiteres hierüber unter dem Artikel „Färberei;“ organische Chemie).

Das neutrale chromsaure Bleioxyd erleidet in rein chemischer Beziehung auch eine höchst wichtige Anwendung zur organischen Elementaranalyse, oder vielmehr zur quantitativen Bestimmung der Grundelemente der organischen Körper, da es, wie oben erwähnt, in der Glühhitze, gleich dem Kupferoxyd, Sauerstoff abgiebt, welches den Kohlenstoff der organischen Substanz in Kohlensäure und den Wasserstoff in Wasser verwandelt. Das Salz hat vor dem Kupferoxyd sogar manche Vorzüge, da es namentlich in dem anzuwendenden Zustande keine Feuchtigkeit anzieht, wie dies beim Kupferoxyd der Fall ist und für Zerlegung chlorhaltiger Körper als fast unentbehrlich bezeichnet werden kann, weil das entstehende Chlorblei bei Rothglühhitze sich nicht verflüchtigt.

Um das Bleisalz zu diesem Zwecke anzuwenden, muß es bis zum be-

ginnenden Schmelzen erhitzt und dann zu einem feinen Pulver zerrieben werden, welches eine braungelbe Farbe besitzt.

Chromsaures Kupferoxyd.

Das im Handel unter dem Namen „chromsaures Kupferoxyd" vorkommende Salz, welches in der Zeugdruckerei und Färberei Anwendung findet, ist wahrscheinlich entweder ein Gemisch von Kupfervitriollösung mit zweifach-chromsaurem Kali, oder die Lösung des gelbbraunen Kupferoxyds, welches durch Fällen von Kupfervitriollösung mit einfach-chromsaurem Kali entsteht. — Zweifach-chromsaures Kupferoxyd (CuO, $2 CrO + 2 HO$) bildet braunschwarze in Wasser leicht lösliche Krystalle, welche durch Uebergießen von Kupferoxydhydrat mit Chromsäure und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure, bis zur Krystallhaut, erhalten werden.

Chromsaures Wismuthoxyd.

Durch Vermischen einer Lösung von neutralem chromsaurem Kali mit einer Lösung von salzsaurem Wismuthoxyd entsteht ein dem Chromgelb an Farbe ähnlicher citronengelber Niederschlag. Schmilzt man denselben mit Salpeter, ähnlich der Darstellung des Chromroths, so erhält man eine Wismuth-Verbindung von orangegelber Farbe.

Wird (nach J. Löwe) die Wismuthlösung durch Sättigung warmer Salpetersäure mit basisch salpetersaurem Wismuthoxyd bereitet und dann in eine überschüssige etwas concentrirte Lösung von einfach chromsaurem Kali unter Umrühren gegossen, so entsteht ein citronengelber Niederschlag, welcher (durch anhaltendes Auswaschen von chromsaurem Kali befreit) unter dem Microscop krystallinisch erscheint, in Wasser unlöslich ist, beim Glühen nicht schmilzt und der Zusammensetzung $3 Bi O_3, 2 Cr O_3$ entspricht. Mit verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure behandelt, geht der Niederschlag in eine orangegelbe Verbindung ($Bi O_3, 2 Cr O_3$) über.

Das chromsaure Wismuthoxyd kann mit einem Flußmittel gemengt als Malerfarbe benutzt werden.

Chromsaures Quecksilberoxydul, wird als ein dunkelziegelrothes Pulver ($= 4 Hg_2O, 3 Cr O_3$) erhalten, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul in eine Lösung von chromsaurem Kali eingießt. Man löst z. B. 77 Th. des letzteren in 400 Th. Wasser auf und setzt eine kalt bereitete Quecksilberlösung von 1 Quecksilber in $1^1/_4$ Salpetersäure von 34^0 B. hinzu. Der ausgesüßte und getrocknete Niederschlag beträgt 100 Theile. — Bei stark verdünnten Lösungen erhält man den Niederschlag um

so dunkler. Das Quecksilbersalz darf jedoch kein Quecksilberoxyd enthalten, da sich dieses in etwa vorwaltender Salpetersäure auflöst.

Aus diesem basischen Salze erhält man das neutrale Salz ($Hg_2 O$, $Cr O_3$) in 100 Th. 80,56 Quecksilberoxydul und 19,44 Chromsäure) wenn man dasselbe mit verdünnter Salpetersäure kocht, als krystallinisches ziegelrothes Pulver.

Beim Erhitzen giebt das chromsaure Quecksilberoxydul Sauerstoff und Quecksilberdampf ab und es bleibt ein höchst zartes Chromoxyd zurück, weshalb man auch das Salz wohl zur Darstellung desselben benutzt. — Früher ist das chromsaure Quecksilberoxydul auch als Chromroth in den Handel gebracht worden.

Chromsaures Quecksilberoxyd, wird als ziegelrother Niederschlag, aus 3 HgO, $Cr O_3$ zusammengesetzt, erhalten, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd in eine Lösung von zweifach-chromsaurem Kali gießt oder gelbes Quecksilberoxyd mit einer Lösung des chromsauren Kalis kocht.

Mit rothem Quecksilberoxyd soll man jedoch ein violettes oder braunes Salz erhalten, welches 4 HgO, $Cr O_3$ entspricht (Millon).

Chromsaures Silberoxyd, neutrales (AgO, $Cr O_3$) stellt bei durchfallendem Lichte ein grünes krystallinisches Pulver dar, welches zerrieben purpurroth erscheint. Es kann durch Fällung der Lösung von neutralem chromsaurem Kali mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, überhaupt einem neutralen Silbersalz erhalten werden. Auch scheidet es sich aus, wenn man das zweifach-saure Salz (AgO, 2 $Cr O_3$) durch Zersetzung von zweifach-chromsaurem Kali mittelst einer angesäuerten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit Wasser kocht. — Das zweifach-saure Salz bildet ein schön dunkelrothes krystallinisches Pulver; sind die Lösungen heiß und stark angesäuert, so erhält man schön rothe bestimmbare Krystalle.

Chromsaures Zinnoxyd erscheint frisch dargestellt als ein hellgelbes Pulver, welches aber beim Trocknen braungelb wird und beim Glühen einen violetten Rückstand läßt. — Man erhält es durch Zersetzung des Zinnchlorids mittelst chromsauren Kalis. Es ist als violette Farbe für Porzellan empfohlen worden und die eben erwähnte violette Verbindung ist auch in der Pink-Coleur, einer für Fayence benutzten Farbe enthalten.

Ende des zweiten Bandes.

Leipzig, Druck von Giesecke & Devrient.